



Diana Sofia da Costa Dias

Licenciatura em Engenharia Química

Síntese e caracterização de Líquidos iónicos fotoativos

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Química Bioorgânica

Orientador: Doutor João Miguel Ribeiro Avó, Investigador
LAQV-REQUIMTE, FCT-UNL

Co-orientador:, Doutor António Jorge Parola, Professor com
Agregação, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Ana Maria Ferreira da Costa Lourenço

Arguente(s): Doutor Luís Alexandre Almeida Fernandes Cobra Branco

Vogal(ais): Doutor João Miguel Ribeiro Avó

Diana Sofia da Costa Dias

Licenciada em Engenharia Química

Síntese e caracterização de líquidos iónicos fotoativos

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Química Bioorgânica

Orientador: Dr. João Miguel Ribeiro Avó, Investigador LAQV-
REQUIMTE, FCT-UNL

Co-orientador: Dr. António Jorge Parola, Professor com Agregação,
FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Ana Maria Ferreira da Costa Lourenço

Arguente(s): Doutor Luís Alexandre Almeida Fernandes Cobra Branco

Vogal(ais): Doutor João Miguel Ribeiro Avó

Setembro de 2016

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Começo por agradecer ao meu Orientador Dr. João Avó, principalmente pela paciência, pelo acompanhamento contínuo, pela ajuda e apoio, sempre que precisei e pelos ensinamentos/conselhos sábios que me permitiram crescer cientificamente e ao meu Co-orientador Dr. António Jorge Parola, pela disponibilidade, atenção e acompanhamento que me dispensou durante este ano na realização desta dissertação. E um agradecimento MUITO importante à Dr.^a Paula Branco, por toda ajuda, apoio e dedicação tanto no decorrer como na elaboração desta tese.

Agradeço também a todos do Laboratório de Fotoquímica, pela ajuda e opinião muitas vezes necessária, e pela boa companhia e disposição.

Às pessoas próximas de mim, principalmente, à Lucinda e Luís que me aturam desde a licenciatura, que deram todo o apoio que sempre precisei nos bons e maus momentos. À Sara pelos conselhos e pela amizade nestes dois anos.

Os agradecimentos mais importantes, à minha Mãe, por ser a pessoa que é, por fazer de mim o que sou hoje, por me incentivar a nunca a desistir e a seguir os meus objetivos, aos meus irmãos, José pela paciência e ser como é, ao Vitor por estar a olhar por mim e mesmo não estando presente consegue colocar um sorriso no rosto. E por ultimo à pessoa que tem partilhado a vida comigo nestes últimos anos, ao Vitor, pelo seu suporte incondicional.

Relativamente ao serviço de RMN, gostaria de agradecer à Doutora Ana Teresa Lopes. Os espectrómetros de RMN fazem parte da “The National RMN Facility” com o apoio da Fundação para a Ciência e a Tecnologia (RECI/BBBQB/0230/2012).

Agradeço também ao LEM – Laboratório de espetrometria de massa pertencente ao CEMUP – Centro de Materiais da Universidade do Porto.

Resumo

Os líquidos iónicos têm-se revelado cada vez mais importantes em aplicações na indústria, como solventes ou catalisadores, seguindo os princípios da química verde. Mas o desenvolvimento tecnológico permite explorar as aplicabilidades dos líquidos iónicos noutras perspetivas, como o caso de líquidos iónicos fotoativos, que respondem a estímulos luminosos externos permitindo alterar as suas propriedades como a cor (fotocromismo), a condutividade, ou a viscosidade. Poderão ainda responder a outros estímulos como a temperatura ou o potencial eléctrico.

O trabalho elaborado para esta Tese de Mestrado teve como objetivo o desenvolvimento de líquidos iónicos fotoativos tendo como estrutura base cumarinas. Iniciou-se com a síntese de 3-estirilcumarinas através de duas vias. A primeira usando uma reação de Heck entre a 3-vinilcumarina e o iodo-4-metoximetoxi-benzeno e a segunda via pelo mesmo método, mas a partir de 3-bromocumarina e 4-vinil-fenol. Posteriormente obtiveram-se os líquidos iónicos por desproteção e alquilação com um grupo extensor proveniente do TEG (tetraetileno glicol) e por fim, introdução de um núcleo de imidazólio por uma reação de S_N2 com N-metilimidazol. Os compostos sintetizados foram caracterizados por espectroscopia de RMN e ESI-MS.

A fotofísica dos compostos obtidos foi caracterizada através de espectros UV-visível de absorção e emissão em soluções de acetonitrilo. A fotoreatividade foi estudada por irradiação com luz UV, seguindo por espectroscopia de UV-visível e por RMN. Com estes dados e com suporte de espectros de ESI-MS, verificou-se que quando irradiados os líquidos iónicos formam produto de fotodimerização através da cicloadição [4+4].

Palavras-chave: cumarinas, estirilcumarinas, líquidos iónicos, fotodimerização de cumarinas

Abstract

Ionic liquids have been shown to be increasingly important for applications in industry, such as solvent or catalysts following the principles of green chemistry. In parallel, the technological development allows to explore the applicability of ionic liquids through other perspectives, as in the case of photoactive ionic liquids, that respond to light stimuli by changing their colour (photochromism), conductivity or viscosity. Ionic liquids can also be designed to respond to other stimuli such as temperature or electric potential.

The work done carried out under this MSc thesis aimed to develop photoactive ionic liquids based in coumarins. The work started with the synthesis of 3-styrylcoumarins using two pathways. The first route used a Heck reaction between 3-vinylcoumarin and iodo-4-methoxy-benzene and the other using a similar method but starting from 3-bromocoumarin and 4-vinyl-phenol. The ionic liquids were then obtained by deprotection and alkylation with a TEG (tetraethylene glycol) linker and finally introducing an imidazolium moiety by an S_N2 reaction with N-methylimidazole. The synthesized compounds were characterized by NMR and ESI-MS.

The photophysics of the synthesized compounds was characterized by UV-visible absorption and emission spectroscopy in acetonitrile solutions. The photoreactivity under UV light irradiation was followed by UV-visible spectra and NMR spectra. Combining these data with ESI-MS spectra allowed to conclude that ionic liquids photodimerization by a [4 + 4] cycloaddition photoreaction.

Keywords: coumarins, styrylcoumarins, ionic liquids, coumarin photodimerization

Índice

| | |
|--|-------------|
| Agradecimentos | vii |
| Resumo..... | ix |
| Abstract | xi |
| Índice | xiii |
| Índice de Figuras | xv |
| Índice de Tabelas..... | xvii |
| Abreviaturas..... | xix |
| 1 Introdução..... | 1 |
| 1.1 Reologia..... | 1 |
| 1.2 Líquidos Iônicos | 5 |
| 1.3 Cumarina | 8 |
| 1.3.1 Métodos descritos para a preparação de 3-vinilcumarinas | 11 |
| 1.4 Fotofísica e Fotoquímica | 14 |
| 2 Discussão | 19 |
| 2.1 Síntese | 19 |
| 2.1.1 Preâmbulo | 19 |
| 2.1.2 Síntese de 3-vinilcumarinas | 22 |
| 2.1.3 Preparação de 3-bromo-cumarinas | 24 |
| 2.1.4 Preparação de 3-estiril-cumarinas | 25 |
| 2.1.4.1 Partindo de 3-vinil-cumarinas | 25 |
| 2.1.4.2 Partindo de 3-bromo-cumarinas | 27 |
| 2.1.5 Preparação dos líquidos iônicos | 28 |
| 2.1.5.1 Reação da estéril cumarina com o “espaçador” | 28 |
| 2.1.5.2 Reação com o 1-metil-imidazol, formação do catião orgânico..... | 30 |
| 2.2 Caracterização Fotofísica | 38 |
| 2.2.1 Preâmbulo..... | 38 |
| 2.2.2 Resultados | 38 |
| 2.2.2.1 Brometo de (E)-3-(2-(2-(2-(2-(4-(2-(7-metoxi-2-oxo-2H-cromen-3-il) vinyl) fenoxi) etoxi) etoxi) etil)-1-metil-imidazólio | 38 |
| 2.2.2.2 Brometo de (E)-1-metil-3-(2-(2-(2-(2-(4-(2-(2-oxo-2H-cromen-3-il) vinyl) fenoxi) etoxi) etoxi) etil)-1H-imidazolio..... | 39 |
| 2.2.2.3 Brometo de (E)-3-(2-(2-(2-(2-(4-(2-(7-(dietilamino)-2-oxo-2H-cromen-3-il)vinil) fenoxi) etoxi) etoxi) etil)-1-metil-1H-imidazolio..... | 39 |
| 2.2.2.4 Brometo de (E)-1-metil-3-(2-(2-(2-(2-(4-(2-(6-nitro-2-oxo-2H-cromen-3-il)vinil) fenoxi) etoxi) etoxi) etil)-1H-imidazolio | 41 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 2.2.3 | Discussão | 42 |
| 2.3 | Reatividade Fotoquímica | 44 |
| 2.3.1 | Preâmbulo | 44 |
| 2.3.2 | Discussão | 44 |
| 2.3.2.1 | Brometo de (E)-3-(2-(2-(2-(2-(4-(2-(7-metoxi-2-oxo-2H-cromen-3-il) vinyl) fenoxi) etoxi) etoxi) etoxi) etil)-1-metil-imidazólio | 44 |
| 2.3.2.2 | Brometo de (E)-1-metil-3-(2-(2-(2-(2-(4-(2-(2-oxo-2H-cromen-3-il) vinyl) fenoxi) etoxi) etoxi) etoxi) etil)-1H-imidazolio | 54 |
| 2.3.2.3 | Brometo de (E)-3-(2-(2-(2-(2-(4-(2-(7-(dietilamino)-2-oxo-2H-cromen-3-il)vinil) fenoxi) etoxi) etoxi) etoxi) etil)-1-metil-1H-imidazolio | 54 |
| 2.3.2.4 | Brometo de (E)-1-metil-3-(2-(2-(2-(2-(4-(2-(6-nitro-2-oxo-2H-cromen-3-il)vinil) fenoxi) etoxi) etoxi) etoxi) etil)-1H-imidazolio | 59 |
| 3 | Secção Experimental | 63 |
| 3.1 | Síntese | 63 |
| 3.1.1 | Preâmbulo | 63 |
| 3.1.2 | Procedimento experimental | 63 |
| 3.1.2.1 | Preparação de 6-metoxi-4-metil-cumarina | 63 |
| 3.1.2.2 | Preparação de 3-vinilcumarinas | 64 |
| 3.1.2.3 | Preparação de 3-bromo-cumarinas | 65 |
| 3.1.2.4 | Preparação de 3-estiril-cumarinas | 65 |
| 3.1.2.4.1 | Preparação de 3-estiril-cumarinas | 65 |
| 3.1.2.4.2 | Partindo de 3-bromo-cumarinas | 67 |
| 3.1.2.5 | Reação da estirilcumarina com o “espaçador” | 67 |
| 3.1.2.6 | Reacção com o 1-metil-imidazol, formação do catião orgânico | 68 |
| 3.1.3 | Caraterização fotofísica | 70 |
| 3.1.4 | Fotoquímica | 71 |
| 4 | Conclusões | 73 |
| | Referências Bibliográficas | 75 |
| | ANEXOS | 81 |
| | ANEXO A – Espectros de ¹ H e ¹³ C RMN | 81 |
| | A.1. 6-metoxi-4-metil-cumarina | 81 |
| | A.2. 3-bromo-7metoxicumarina | 82 |
| | A.3. 3-vinilcumarinas | 83 |
| | A.4. 3-estiril-cumarinas | 85 |
| | A.5. Estirilcumarinas com o “espaçador” | 87 |
| | A.6. Líquidos iónicos | 89 |
| | ANEXO B – Espectros de ESI-MS | 93 |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1.1 – Esquema representativo sobre a reologia..... | 1 |
| Figura 1.2 – Gráfico sobre os diferentes tipos de fluídos e a sua relação tensão de corte vs taxa de deformação de corte..... | 2 |
| Figura 1.3 – Gráfico que relaciona a viscosidade em função da tensão de corte ao longo do tempo | 4 |
| Figura 1.4 – Cátions e aniões comumente utilizados na formulação de líquidos iônicos ⁽⁹⁾ | 5 |
| Figura 1.5 – Estrutura de tetrabutílfosfônio e N-trifluorometano-sulfonil-leucina: [P ₄₄₄₄][Tf-Leu] ⁽¹⁹⁾ | 7 |
| Figura 1.6 - Demonstração da possível deslocalização da carga ao longo da cumarina | 9 |
| Figura 1.7 – Dímeros formados quando a cumarina é irradiada ⁽³⁸⁾ | 10 |
| Figura 1.8 – Reações propostas por Kus et al ⁽²⁸⁾ , na irradiação da cumarina a $\lambda > 200\text{nm}$, (a), (b) e (c) são as vias possíveis. BOT = bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5,7-tetraene | 10 |
| Figura 1.9 - Síntese de 3-vinilcumarina proposto por Minami et al. ⁽³⁵⁾ | 11 |
| Figura 1.10 - Síntese 3-vinilcumarina proposta por Königs et al ⁽⁴⁴⁾ | 12 |
| Figura 1.11 – Síntese da 3-vinilcumarina proposta por Gordo et al. ⁽⁴⁵⁾ | 12 |
| Figura 1.12 – Síntese da 3-vinilcumarina a partir da 3-bromocumarina | 13 |
| Figura 1.13 – Processo de desativação para um estado excitado unimolecular (a) e bimolecular(b)..... | 14 |
| Figura 1.14 – Diagrama de Jablonski | 15 |
| Figura 2.1 – Abordagem retrossintética desenvolvida para a preparação dos LI baseados a cumarina. 20 | |
| Figura 2.2 – A)-6-metoxi-5-vinilcumarina e B) 4-metil-6-metoxi-5-vinilcumarina | 21 |
| Figura 2.3 – Estrutura dos líquidos iônicos preparados | 22 |
| Figura 2.4 – Síntese de 3-vinilcumarina (1)..... | 23 |
| Figura 2.5 - Gráfico de absorção, emissão e excitação do composto 5a , $2,05 \times 10^{-5}\text{M}$, em acetonitrilo, $\lambda_{\text{exc}} = 377\text{nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 470\text{nm}$ | 38 |
| Figura 2.6 - Gráfico de absorção, emissão e excitação do composto 5b , $3,41 \times 10^{-5}\text{M}$, em acetonitrilo, $\lambda_{\text{exc}} = 367\text{nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 472\text{nm}$ | 39 |
| Figura 2.7 - Gráfico de absorção, emissão e excitação do composto 5c , $2,04 \times 10^{-5}\text{M}$, em acetonitrilo, $\lambda_{\text{exc}} = 423\text{nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 505\text{nm}$ | 39 |
| Figura 2.8 - Gráfico de absorção, emissão e excitação do composto 5c protonado, $2,19 \times 10^{-5}\text{M}$, em acetonitrilo, $\lambda_{\text{exc}} = 379\text{nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 501\text{nm}$ | 40 |
| Figura 2.9 - Gráfico de absorção, emissão e excitação do composto 5d , $3,1 \times 10^{-5}\text{M}$, em acetonitrilo, $\lambda_{\text{exc}} = 373\text{nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 566\text{nm}$ | 41 |
| Figura 2.10 – Decaimento de 5b , Abs – 0,1, em acetonitrilo | 43 |
| Figura 2.11 – Valores de absorvância para 5a quando irradiado ao longo do tempo num tempo máxima de 355min, $2,04 \times 10^{-5}\text{M}$, em acetonitrilo, $\lambda_{\text{irr}} = 377\text{nm}$ | 45 |
| Figura 2.12 – Espetros de RMN do composto 5a quando irradiado ao longo do tempo, $9,7 \times 10^{-3}\text{M}$, clorofórmio deuterado, $\lambda_{\text{irr}} = 377\text{nm}$ | 46 |
| Figura 2.13 – Possíveis isômeros formados. a) conformação topo-topo. b) conformação topo-cauda, a amarelo, os prótons envolvidos na cicloadição que apresentam novos sinais no espectro de RMN. | 47 |
| Figura 2.14 – Espectro ESI-MS de 5a irradiado, com ampliação do sinal a 535..... | 48 |
| Figura 2.15 – Fragmento m/z = 347 detetável pelo espectro ms ² em ESI-MS | 48 |
| Figura 2.16 – Espetros de RMN, em diferentes condições de 5a com o mesmo tempo de irradiação, em clorofórmio deuterado, $\lambda_{\text{irr}} = 377\text{nm}$ | 49 |
| Figura 2.17 – Irradiação de 5a ao longo do tempo, de $2,04 \times 10^{-5}\text{M}$ num tempo máximo de 320min, em acetonitrilo, $\lambda_{\text{irr}} = 269\text{nm}$ | 50 |
| Figura 2.18 – Irradiação ao longo do tempo de 3a num tempo máximo de 250min, $3,4 \times 10^{-5}\text{M}$, em acetonitrilo, $\lambda_{\text{irr}} = 383\text{nm}$ | 51 |
| Figura 2.19 – Espectro de RMN ao longo do tempo de 3a irradiado, $2,25 \times 10^{-3}\text{M}$, clorofórmio deuterado, $\lambda_{\text{irr}} = 383\text{nm}$ | 52 |
| Figura 2.20 - Dados obtidos por ESI-MS positivo para 3a irradiado | 53 |
| Figura 2.21 – Dados obtidos por ESI-MS negativo para 3a irradiado..... | 53 |
| Figura 2.22 - Irradiação ao longo do tempo de 5b , $3,41 \times 10^{-5}\text{M}$, em acetonitrilo, $\lambda_{\text{irr}} = 363\text{nm}$ | 54 |
| Figura 2.23 - Irradiação ao longo do tempo de 5c , $2,0 \times 10^{-5}\text{M}$, em acetonitrilo, $\lambda_{\text{irr}} = 423\text{nm}$ | 55 |
| Figura 2.24 - Irradiação ao longo do tempo de 5c , $2,04 \times 10^{-5}\text{M}$, em acetonitrilo, $\lambda_{\text{irr}} = 300\text{nm}$ | 55 |
| Figura 2.25 – Valores de absorvância no decorrer da titulação com ácido Trifluoroacético de 5c , $2,19 \times 10^{-5}\text{M}$, em acetonitrilo, os espectros apresentados encontram-se corrigidos para o valor da diluição | 56 |
| Figura 2.26 - Irradiação ao longo do tempo de 5c protonado num tempo máximo de 15min, | |

| | |
|--|-----|
| concentração. na gama de 10^{-5}M , em acetonitrilo, $\lambda_{\text{irr}} = 379\text{nm}$ | 57 |
| Figura 2.27 - Dados obtidos por ESI-MS positivo para 5c protonado irradiado | 58 |
| Figura 2.28 - Dados obtidos por ESI-MS para a fragmentação do sinal a 576,30, para 5c protonado irradiado | 58 |
| Figura 2.29 – Possíveis isômeros formados após irradiação de 5c protonado | 59 |
| Figura 2.30 - Irradiação ao longo do tempo de 5d , $3,1 \times 10^{-5}\text{M}$, em acetonitrilo, $\lambda_{\text{irr}} = 373\text{nm}$ | 60 |
| Figura A.1 - Espetro de ^1H -RMN para 2a | 81 |
| Figura A.2 - Espetro de ^1H -RMN para 2b | 82 |
| Figura A.3 - Espetro de ^1H -RMN para 1a | 83 |
| Figura A.4 - Espetro de ^1H -RMN para 1b | 83 |
| Figura A.5 - Espetro de ^1H -RMN para 1c | 84 |
| Figura A.6 - Espetro de ^1H -RMN para 1d | 84 |
| Figura A.7 - Espetro de ^1H -RMN para 3a | 85 |
| Figura A.8 - Espetro de ^1H -RMN para 3b | 85 |
| Figura A.9 - Espetro de ^1H -RMN para 3c | 86 |
| Figura A.10 - Espetro de ^1H -RMN para 3d | 86 |
| Figura A.11 - Espetro de ^1H -RMN para 4a | 87 |
| Figura A.12 - Espetro de ^1H -RMN para 4b | 87 |
| Figura A.13 - Espetro de ^1H -RMN para 4c | 88 |
| Figura A.14 - Espetro de ^1H -RMN para 5a | 89 |
| Figura A.15 - Espetro de ^{13}C -RMN para 5a | 89 |
| Figura A.16 - Espetro de ^1H -RMN para 5b | 90 |
| Figura A.17 - Espetro de ^{13}C -RMN para 5b | 90 |
| Figura A.18 - Espetro de ^1H -RMN para 5c | 91 |
| Figura A.19 - Espetro de ^{13}C -RMN para 5c | 91 |
| Figura A.20 - Espetro de ^1H -RMN para 5d | 92 |
| Figura A.21 - Espetro de ^{13}C -RMN para 5d | 92 |
| Figura B.1 – Espetro de ESI-MS positivo para o composto 5a , com zoom ao sinal a 535,24 | 93 |
| Figura B.2 - Espetro de ESI-MS para o composto 5a , com fragmentação ao sinal a 535,24 | 94 |
| Figura B.3 - Espetro de ESI-MS positivo para o composto 5b | 95 |
| Figura B.4 - Espetro de ESI-MS positivo para o composto 5c , com zoom ao sinal a 576,30 | 96 |
| Figura B.5 - Espetro de ESI-MS negativo para o composto 5c | 97 |
| Figura B.6 - Espetro de ESI-MS positivo para o composto 5c , com fragmentação ao sinal a 576,30 | 98 |
| Figura B.7 - Espetro de ESI-MS positivo para o composto 5d | 99 |
| Figura B.8 - Espetro de ESI-MS positivo para o composto 5d , com zoom ao sinal a 550,21 | 100 |

Índice de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1- Valores de ^1H -RMN, para as 3-vinilcumarina preparadas | 24 |
| Tabela 2.2 - Valores de ^1H -RMN para 3-bromocumarinas sintetizadas | 25 |
| Tabela 2.3 - Valores de ^1H -RMN para estirilcumarinas sintetizadas | 26 |
| Tabela 2.4 - Valores de ^1H -RMN para os compostos (4) sintetizados | 29 |
| Tabela 2.5 - Valores de ^1H e ^{13}C -RMN com correlações através de HMBC, para os compostos (5) sintetizados | 32 |
| Tabela 2.6 Valores espectroscópicos para os LI sintetizados | 41 |

Abreviaturas

| | |
|----------------------|---|
| ^{13}C -RMN | Ressonância magnética nuclear de carbono |
| ^1H -RMN | Ressonância magnética nuclear de próton |
| Abs | Absorção |
| ACN | Acetonitrilo |
| BOT | Bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5,7-tetraene |
| c.c.d. | Cromatografia em camada delgada |
| COSY | Correlação espectroscópica |
| DBU | 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno |
| DCC | <i>N,N</i> -diciclohexilcarbodiimida |
| DMAP | 4- <i>N,N</i> -dimetilaminopiridina |
| DMF | Dimetilformamida |
| DOSY | Espectroscopia de difusão |
| Em | Emissão |
| ESI-MS | Espectrometria de massa por ionização por eletrospray |
| Exc | Excitação |
| HMBC | Correlação heteronuclear de ligação múltipla |
| HPLC | Cromatografia líquida de alta eficiência |
| HSQC | Correlação heteronuclear quantum único |
| IV | Infravermelho |
| k_{nr} | Desativação não radiativa |

| | |
|-----------------|--|
| k_p | Reação química |
| k_q | Constante biomolecular para supressão do estado excitado |
| k_r | Dcaimento radiativo |
| LI | Líquidos iónicos |
| MOM | Metóximetil |
| NOESY | Espectroscopia nuclear de efeito de Overhauser |
| ϕ_f | Rendimento quântico de fluorescência |
| pH | Potencial hidrogeniónico |
| ϕ_r | Rendimento quântico de reação |
| RMN | Ressonância magnética nuclear |
| S_0 | Estado fundamental |
| S_1 | Primeiro estado excitado |
| S_2 | Segundo estado excitado |
| S_N2 | Substituição nucleofílica bimolecular |
| T_1 | Primeiro estado excitado tripleto |
| TEG | Tetraetilenoglicol |
| THF | Tetraidrofurano |
| u.a. | Unidades arbitrárias |
| UV | Ultravioleta |
| ε | Absortividade molar |
| λ_{max} | Comprimento de onda máxima |
| τ_f | Tempo de vida |

1 Introdução

1.1 Reologia

Como é descrito na literatura, a palavra reologia provem das palavras gregas, *rheo*=fluxo e *logia*=estudo, sendo a ciência que estuda o fluxo da matéria, através da deformação e o escoamento desta. Inicialmente no estado líquido, posteriormente em sólidos e “*soft*” sólidos em certas condições em que respondem como matéria “plástica”, através do efeito da aplicação de uma determinada força ⁽¹⁾.

Um dos parâmetros principais do estudo da reologia na caracterização de fluídos é a viscosidade, mas também são objetos de estudos parâmetros como a plasticidade, a elasticidade, a tensão de corte e a taxa de deformação de corte. A reologia pode ser melhor demonstrada como no esquema seguinte ⁽²⁾.

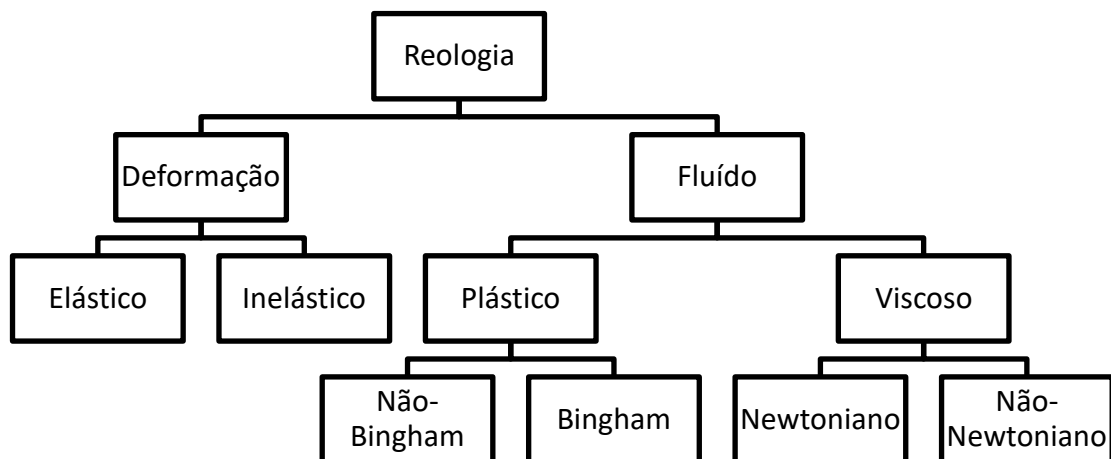


Figura 1.1 – Esquema representativo sobre a reologia

A reologia permite o estudo de vários materiais e produtos com aplicações em diversas áreas como: alimentar, saúde (sangue, produtos farmacêuticos, injeção de géis para regeneração de tecidos), construção civil, tintas, colas, entre outros ⁽³⁾.

Para uma abordagem mais geral do estudo da reologia, sugere-se a apresentação dos diferentes tipos de fluídos e a sua relação entre a tensão de corte e a taxa de deformação de corte (velocidade de deformação).

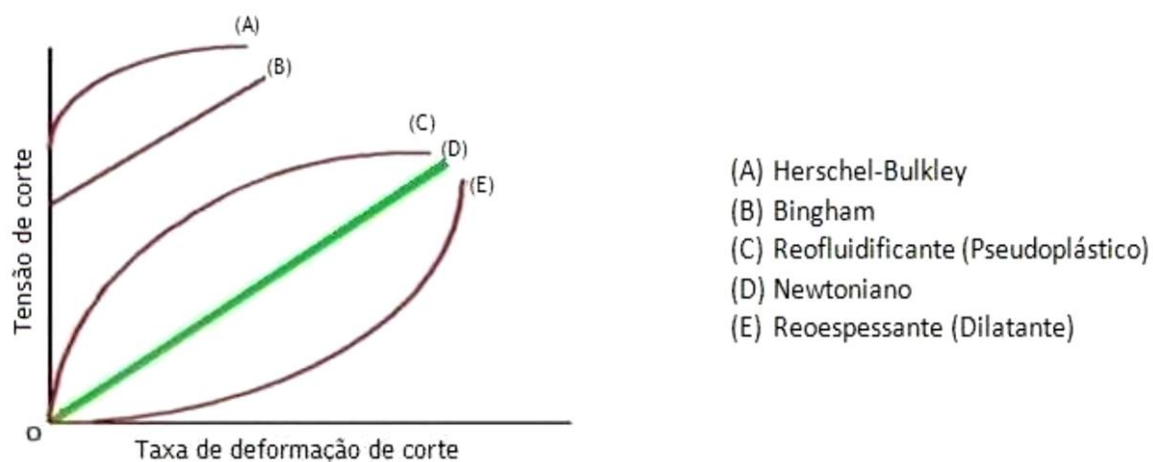


Figura 1.2 – Gráfico sobre os diferentes tipos de fluidos e a sua relação tensão de corte vs taxa de deformação de corte

Os casos lineares como os fluidos Newtonianos e os fluidos de Bingham, correspondem a fluidos viscosos e plásticos respetivamente. Os fluidos Newtonianos seguem a lei de Newton que nos diz que a tensão de corte (τ) é diretamente proporcional à velocidade de deformação ($\dot{\gamma}$) e a constante η representa a viscosidade, sendo esta independente da velocidade de deformação a uma dada temperatura.

$$\underbrace{\tau} = \underbrace{\eta} \times \underbrace{\dot{\gamma}}$$

A água, solventes orgânicos e até o mel, são exemplos de fluidos Newtonianos.

Quanto aos fluidos de Bingham estes comportam-se como sólidos quando aplicados a uma tensão de inferior valor à tensão de corte crítica (τ_0 , limite de elasticidade), mas quando a tensão de corte é superior a τ_0 , este comporta-se como um fluido, em que sumariamente consiste na sobreposição de uma tensão de cedência newtoniana ⁽⁴⁾.

$$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma} \quad (\text{para } \tau > \tau_0)$$

$$\dot{\gamma} = 0 \quad (\text{para } \tau \leq \tau_0)$$

Nos casos não lineares são-nos apresentados os fluidos não Newtonianos (reofluidificante, reoespessante e Harshel-Bulkley).

Os fluidos não Newtonianos são caracterizados por a viscosidade destes ser dependente da taxa de deformação, neste caso a relação entre a tensão de corte e a taxa

de deformação é não linear, mas a viscosidade também depende de fatores como a concentração, temperatura, pressão e o tempo, assim sendo a viscosidade passa a ser denominada como viscosidade aparente.

Os fluídos reofluidificantes (pseudoplásticos), caracterizam-se graficamente pelo desvio negativo que apresentam. A viscosidade diminui com o aumento da taxa de deformação. A maior parte destes fluídos são tintas, emulsões e dispersões.

Nos fluídos reoespessantes (dilatantes), a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de deformação, neste caso graficamente caracteriza-se pelo desvio positivo. Tem-se como exemplo uma solução de açúcar.

Estes fluídos são descritos reologicamente pelo modelo da lei da Potência (Ostwald-de-Waele),

$$\tau = K\dot{\gamma}^n$$

Onde K é o índice de consistência e n o índice de escoamento. Quando $n < 1$ a viscosidade diminui com o aumento da taxa de deformação e o fluido é reofluidificante. Quando $n > 1$ a viscosidade aumenta com a taxa de deformação, o fluido é reoespessante. No caso dos fluídos Newtonianos, $K = \eta$ e $n = 1$ ⁽⁵⁾.

Os fluídos de Herschel–Bulkley, não tem comportamento linear, tal como os reofluidificantes e os reoespessantes mas com uma tensão de corte crítica aplicada, este modelo pode ser descrito como,

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n.$$

Comporta-se como sólido quando $\tau < \tau_0$, se $n < 1$, o fluido tem caráter de reofluidificante e se $n > 1$, então este comporta-se como reoespessante, mas se $n = 1$ e $\tau_0 = 0$, o fluido apresenta modelo de fluido newtoniano.

Estes fluídos são todos independentes do tempo, os dependentes do tempo (taxa de deformação constante), são designados de Tixotrópicos e Antitixotrópicos (Reopético).

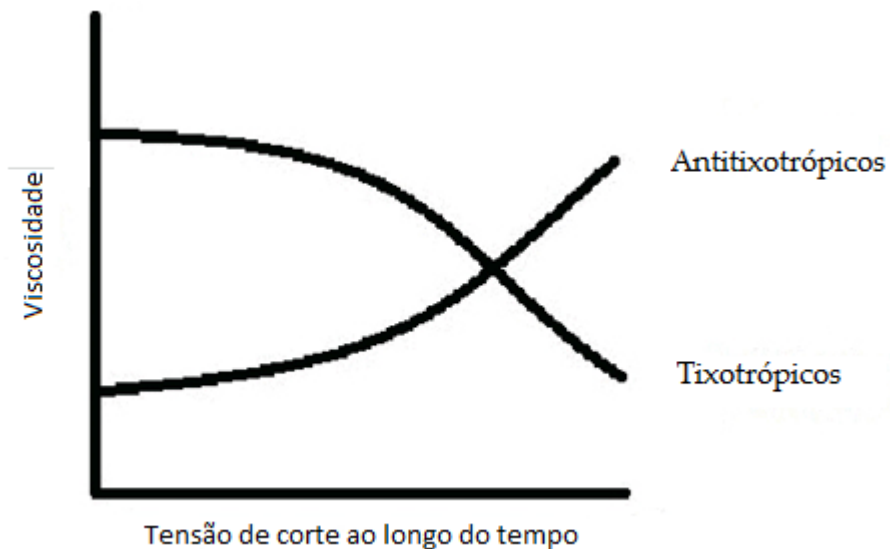


Figura 1.3 – Gráfico que relaciona a viscosidade em função da tensão de corte ao longo do tempo

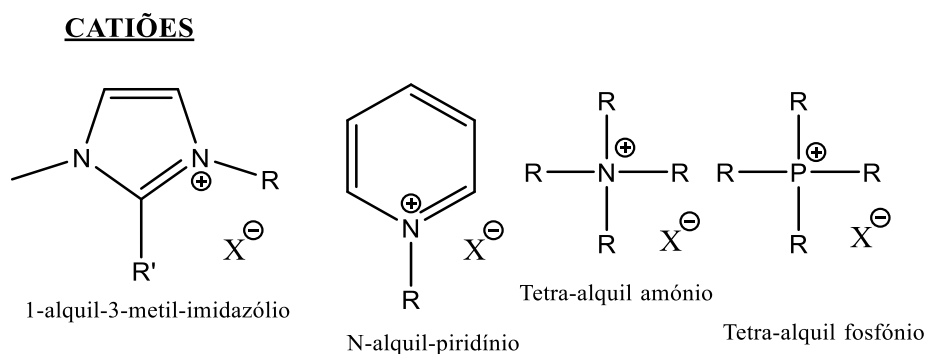
Os fluídos tixotrópicos, podem ser reversíveis ou irreversíveis, recuperando a viscosidade quando se suspende a tensão de corte, em que a viscosidade diminui com o tempo de deformação quando agitados, onde a taxa de deformação se mantém constante, temos como exemplos: suspensões de argila, sangue, cremes. Nos fluídos antitixotrópicos, a viscosidade aumenta com o tempo de deformação, podendo até solidificar, temos como exemplos: gesso, dispersões concentradas de látex ⁽⁴⁾.

Isto leva-nos aos fluidos fotoreológicos, estes sofrem alterações químicas quando é aplicada luz como estímulo, que permite alterar as propriedades físico-químicas a nível macroscópico da estrutura, chamado efeito fotoreológico. Estas alterações ocorrem através de vários tipo de reações como fotoisomerização cis-trans, fotodimerização, polimerização e alterações de polaridade ⁽⁶⁾.

A maioria dos fluidos fotoreológicos quando excitados podem permanecer no novo estado por um longo periodo de tempo até relaxarem e retornarem ao seu estado inicial ou energético mais favorável mesmo depois de o estímulo ser removido. Desta forma estes fluidos atuam como interruptor ⁽⁷⁾. A vantagem dos fluidos fotoreológicos é a possibilidade de aplicar a fonte de luz num único local com resolução a nível micro, permitindo controlo reológico em escala microscópica, podendo aplicar a materiais com resposta a estímulos como microválvulas ou sensores de fluxo e materiais biomédicos^(8a,b).

1.2 Líquidos Iônicos

Um líquido iônico é um sal orgânico que tem um ponto de fusão inferior a 100°C, devido à fraca coordenação dos iões (assimétricos), por norma catiões grandes (catião amónio, catião imidazólio, ...) com aniões pequenos (ião cloreto, ião brometo, ião iodeto, ...), o que diminui a atração electrostática e previne o empacotamento.



**ANIÕES (X^-): Cl, Br, I, PF_6 , BF_4 , NTf_2 , TfO, BR_4 , $N(CN)_2$,
 CH_3CO_2 , $AlCl_4$, $EtSO_4$, RSO_3 , RCO_3 , entre outros**

Figura 1.4 – Catiões e aniões comumente utilizados na formulação de líquidos iónicos ⁽⁹⁾

A primeira referência a líquidos iônicos ou também considerados “*molten salts*” ou “*fused salts*”, provém de 1914 em que é descrito por Walden, o sal $[EtNH_3]^+[NO_3]^-$ com um ponto de fusão de 12°C ⁽¹⁰⁾. Em 1951 foi publicado por Hurley e Wier a preparação do primeiro líquido iônico contendo iões cloroaluminatos, através da mistura de cloreto de alquilpiridínio e tricloreto de alumínio ⁽¹¹⁾.

Os líquidos iônicos têm demonstrado variadas aplicações na indústria química como solventes, lubrificantes, eletrólitos, separação de gases, catálise enzimática, nano materiais, entre outros, por terem como características a fácil separação, baixa pressão de vapor, serem não inflamáveis, alta estabilidade térmica, alta estabilidade mecânica, estabilidade eletroquímica, baixa toxicidade e serem não voláteis.

Na área química são usados de acordo com os princípios da “*green chemistry*”, principalmente como substitutos de solventes orgânicos, tais como pentano, hexano, benzeno, diclorometano, clorofórmio, éter etílico, entre outros, por estes serem voláteis, tóxicos e muitas vezes não serem solúveis com outros solventes orgânicos, de modo a

reduzir os resíduos e o perigo para a saúde humana.

Assim sendo, são consideradas importantes algumas propriedades térmicas como iônicas, salientando a estabilidade térmica, o comportamento da fase térmica, a viscosidade, e a condutividade ⁽¹²⁾.

Os líquidos iônicos designados por “*stimuli responsive ionic liquid*” (resposta a estímulos), são LI que sofrem alterações de algumas propriedades importantes quando expostas a um estímulo intensivo (temperatura, potencial químico) ou extensivo (tensão). A termo-reversibilidade, a temperatura crítica de solução, pH, propriedades magnéticas entre outras, são algumas das alterações possíveis ⁽¹³⁾.

Pode-se caracterizar os LI que respondem a estímulos em várias classes. Neste sentido são apresentados LI eletrossensíveis, em que se utilizam cátions e aniões organometálicos, como descrito por Branco et al ⁽¹⁴⁾ utilizando LI baseados em complexos de metal do ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) que quando é aplicada corrente elétrica estes sofrem reações de oxidação-redução, LI quimiossensíveis, tem-se como exemplo a utilização de cátions orgânicos com um indicador de pH preparando-se um LI com sensibilidade ao pH de soluções demonstrado por Zhang et al ⁽¹⁵⁾ com a utilização de um indicador de pH aniônico (vermelho de metilo ou laranja de metilo) com o cátion imidazólio, estes LI modificados exibem pontos de fusão mais baixos e maior solubilidade em relação aos indicadores de pH comuns, e podem ser utilizados como indicadores sensíveis em soluções aquosas ou não-aquosas e LI fotossensíveis, em que ocorrem reações através de estímulos luminosos, como o caso dos compostos azo que sofrem isomerização *cis-trans*, permitindo não só alterar a sua viscosidade ⁽¹⁶⁾, como a cor (azobenzenos ⁽¹⁷⁾) e polaridade ⁽¹⁸⁾.

Um exemplo de líquido iônico que responde a estímulos é nos dado por Kohno e Ohno ⁽¹⁹⁾, quando sujeitam uma mistura de líquido iônico e água e aplicam temperatura.

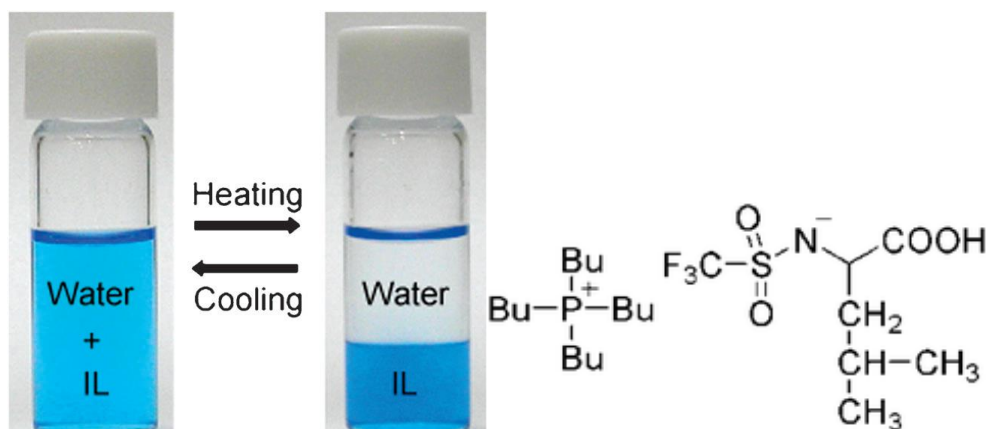


Figura 1.5 – Estrutura de tetrabutilfosfônio e *N*-trifluorometano-sulfonil-leucina: [P₄₄₄₄][Tf-Leu]⁽¹⁹⁾

Um modo de estudar a sensibilidade dos líquidos iônicos, centra-se no estudo destes através da reologia, mais propriamente pelo estudo da viscosidade em função da temperatura ⁽¹²⁾. No caso da eletroquímica é considerado que o aumento da viscosidade é desfavorável, pois diminui a condutividade do líquido iónico ⁽²⁰⁾.

O trabalho de Slattery *et al* confirmou a existência da forte ligação entre a viscosidade e o volume molecular, no caso de LI baseados em imidazol verificou que a viscosidade varia com a massa molecular ⁽²¹⁾.

Amann *et al.* pelo seu trabalho diz-nos que a viscosidade aumenta com o aumento da massa molecular, mas também verificou que para o mesmo catião a viscosidade aumenta ou diminui consoante o anião utilizado ⁽²²⁾. Por exemplo, catiões com cadeia longa alquílica produzem LI mais viscosos, devido ao efeito solvofóbico e às interações de van der Waals, mas no caso de catiões com cargas muito localizadas a situação é semelhante ⁽²⁰⁾.

Por norma LI demonstram comportamento não Newtoniano a baixa taxa de deformação, como demonstrado por Amann *et al* ⁽²²⁾. Os testes de viscosidade a diferentes taxas de corte indicam que a viscosidade diminui com taxas de corte mais elevadas.

A formulação de líquidos iónicos foto ativos permitiu até agora estudar por exemplo as propriedades óticas de alguns compostos naturais raros. É conhecido que certos iões possuem propriedades luminescentes ⁽²³⁾. Alguns exemplos de LI fotoativos já desenvolvidos são nos dados por Texter, que estudou tanto LI como LI poliméricos como materiais de resposta a estímulos ⁽²⁴⁾, Gong *et al.*, estudou a resposta de LI através de esferas supramoleculares ⁽²⁵⁾ e Avó *et al.* na síntese de LI fotoativos ⁽²⁶⁾.

1.3 Cumarina

A Cumarina (*2H-cromen-2-ona*) é um composto químico encontrado na forma natural em plantas e frutos, tais como lavanda, morango, cerejas e até na canela, também conhecida como *benzo- α -pirona* tendo sido sintetizada pela primeira vez em 1868 por William Perkin ⁽²⁷⁾. As Cumarinas contêm como subestrutura um grupo carbonilo (lactona) e demonstram, dependendo dos substituintes no esqueleto base, características típicas de uma molécula doadora – aceitadora (push-pull). São compostos orgânicos cromóforos devido ao sistema conjugado π , absorvendo no U.V. desde 200 nm até 400 nm e no visível desde 400 nm até aos 800 nm.



Devido às suas propriedades químicas e fotoquímicas a cumarina tem sido estudada em várias derivações. É usado comumente na área da farmacêutica como agente anticoagulante, anticancerígeno, antifúngico, antiviral, antibiótico, antioxidativo, anti-inflamatório, analgésico, antidiabético, antidepressivo, antineurodegenerativo e outros agentes bioativos ⁽²⁸⁾, na indústria cosmética, na indústria biológica de plantas, como inibidor ou não da germinação, o aumento ou redução da produção de enzimas ⁽²⁹⁾, na área de bioquímica como quimiossensor de tióis ⁽³⁰⁾, e na química como lasers ⁽³¹⁾, complexos de transferência de carga ⁽³²⁾, materiais ópticos e muitas outras aplicações.

A cumarina por si só apresenta fraca fluorescência, mas se esta contiver substituintes apropriados, o efeito destes podem alterar as suas propriedades fotofísicas, em que substituintes eletrodoadores de elétrons aumentam a fluorescência, o que causa um aumento da transferência eletrônica intramolecular, enquanto os substituintes eletroatratores diminuem a fluorescência. Deste modo os valores de absorção máxima

são influenciados pela natureza e posição de determinados substituintes. Substituintes eletrodoadores nas posições 3, 7, induzem não só *bathochromic shift* no maior comprimento de onda, mas também acentua em intensidade (em absorção e fluorescência). O oposto ocorre nas posições 6 e 8 ⁽³³⁾. Os melhores contributores encontram-se na posição 7 devido à possibilidade de deslocalização de elétrons como demonstrado anteriormente por Jana Donovalová et al ⁽³⁴⁾.

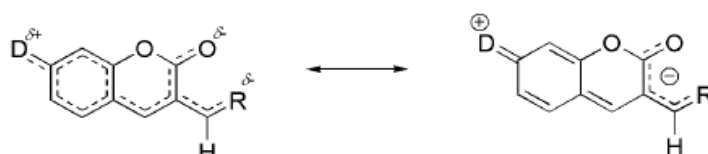


Figura 1.6- Demonstração da possível deslocalização da carga ao longo da cumarina

Os estados eletrônicos excitados das cumarinas, que são responsáveis pelas propriedades luminescentes têm elevada densidade na vizinhança de S_1 ⁽³³⁾.

No caso de cumarinas substituídas na posição 7 por grupo metil, metoxi e cloro, foi demonstrado que o estado excitado singlete de mais baixa energia é $n-\pi^*$ e que o estado excitado tripleto tem valor energético próximo ⁽³⁵⁾.

Devido aos múltiplos estados eletrônicos próximos energeticamente de S_1 , e a propensão de ocorrer “*intersystem crossing*” para os estados tripleto, concluiu-se que a cumarina e seus derivados são ideais para explorar os processos dinâmicos e fotofísicos ⁽³⁶⁾.

Uma das reações fotoquímicas da cumarina é a dimerização.

A dimerização fotoquímica da cumarina em solução é uma reação orgânica bem conhecida desde cedo. Em 1902, Ciamician e Silber descobriram que a cumarina dimerizava através de foto-irradiação em metanol ou em meio aquoso ⁽³⁷⁾. A cumarina forma quatro dímeros através da reação de cicloadição fotoquímica [2+2], em que o rácio é influenciado predominantemente pela multiplicidade das reações ⁽³⁸⁾.

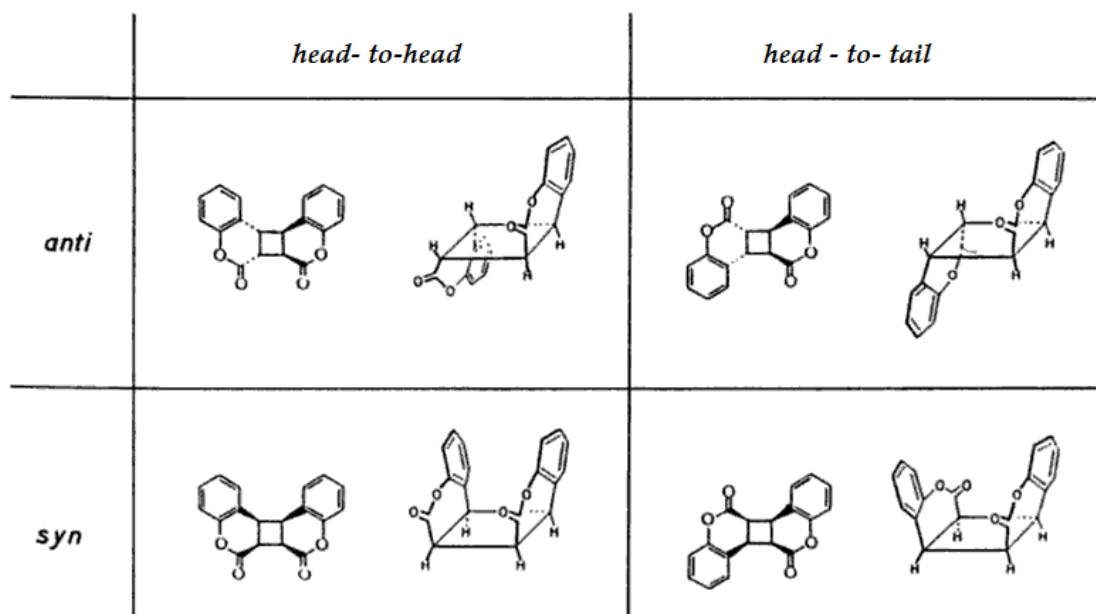


Figura 1.7 – Dímeros formados quando a cumarina é irradiada ⁽³⁸⁾

Recentemente *Kus et al.* demonstraram que outras reações fotoquímicas ocorrem na cumarina quando irradiada a $\lambda > 200$ nm, em matrizes sólidas e a baixas temperaturas, Fig.1.8 ⁽³⁶⁾.

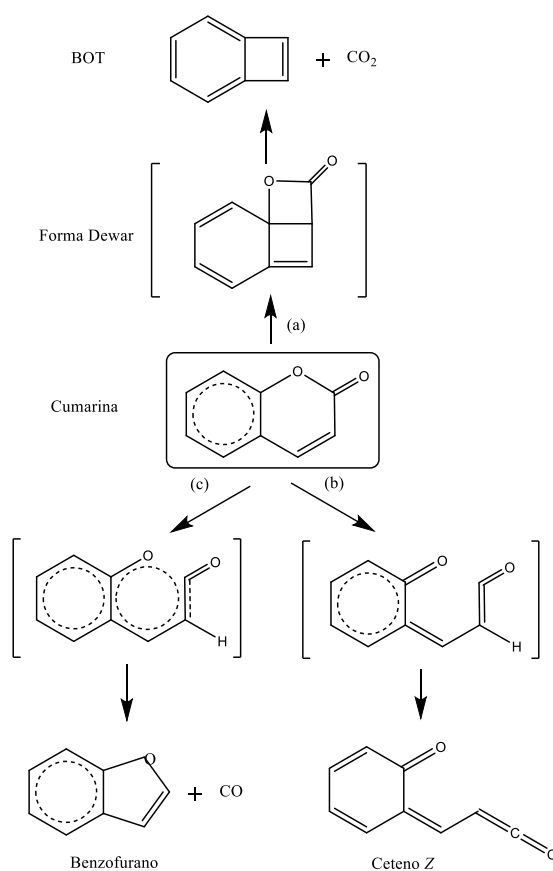


Figura 1.8 – Reações propostas por *Kus et al.* ⁽²⁸⁾, na irradiação da cumarina a $\lambda > 200$ nm, (a), (b) e (c) são as vias possíveis.
BOT = bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5,7-tetraene

O passo (a) corresponde à contração do anel da lactona numa reação de cicloadição [2+2] seguida de descarboxilação, (b) abertura do anel da lactona (formando ambos os cetenos, *E* e *Z*) e (c) abertura do anel da lactona e descarbonilação. No estudo realizado conseguiram obter evidências da existência da formação dos cetenos *Z* e *E*, sendo *Z* predominante, do benzofurano e possivelmente do monóxido de carbono, pelas frequências do espectro de IV.

A cumarina é uma molécula bastante estudada, tendo-se realizado estudos estruturais e espectroscópicos, como cristalografia ⁽³⁹⁾, difração de raio X ⁽⁴⁰⁾, IV ⁽³⁶⁾, RMN ⁽⁴¹⁾, espectroscopia de fotoeletrão, espectroscopia UV-visível e cálculos semi-empíricos ^(39,42a,b), além das propriedades fotofísicas e das reações fotoquímicas⁽³⁶⁾.

1.3.1 Métodos descritos para a preparação de 3-vinilcumarinas

O primeiro método descrito na literatura pertence a Minami et al.⁽⁴³⁾ em 1992, em que parte da reação da α -(dietilfosfono)- γ -butirolactona com salicilaldeído e NaH em THF, obtendo-se 3-(2-hidroxietil)-cumarina, através de uma reação de Horner Emmons, posteriormente fez-se reagir através de uma S_N2 com bromo e trifetilfosfina (PPh₃) em acetonitrilo obtendo-se 3-(2-bromoetil)cumarina com elevado rendimento e por fim realizou-se uma reação de eliminação com DBU (1,8-diazabicyclo[5,4,0] undec-7-eno), de modo a obter a 3-vinilcumarina com um rendimento de 59% como o seu produto de dimerização com um rendimento de 28%.

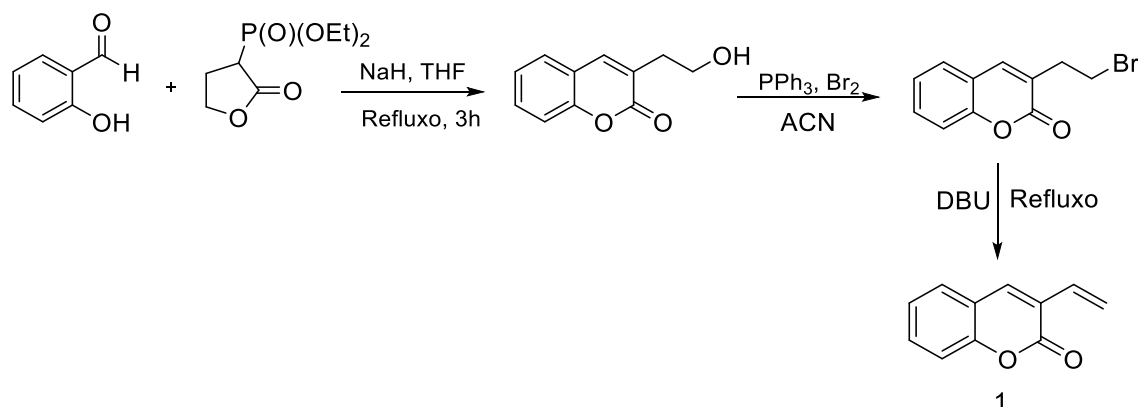


Figura 1.9- Síntese de 3-vinilcumarina proposto por Minami et al.⁽⁴³⁾

Entretanto em 2008, Königs et al. ⁽⁴⁴⁾, descobriu uma forma de obter através de

apenas um passo a 3-vinilcumarina de forma exclusiva, a partir 2-acetilorcinol com um cloreto de ácido, o cloreto de crotonil com carbonato de potássio em acetona com um rendimento de 38%. O esquema seguinte é o mecanismo proposto para a reação.

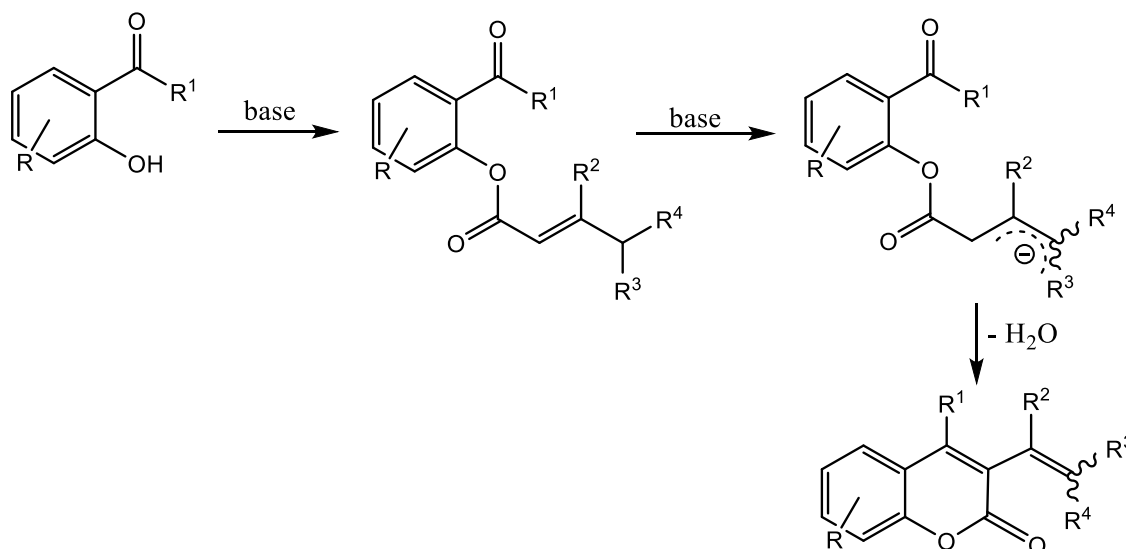


Figura 1.10- Síntese 3-vinilcumarina proposta por Königs et al ⁽⁴⁴⁾

Em 2011, Gordo et al ⁽⁴⁵⁾, apresentou uma via sintética muito semelhante a Königs et al, mas em vez de utilizar um cloreto de ácido, utilizou ácido butenóico com DCC (*N,N*-diciclohexilcarbodiimida), em que ao intermediário formado adicionou-se salicilaldeído com catálise por DMAP (4-*N,N*-dimetilaminopiridina), e por fim, após filtração do derivado ureia, adição *in situ* de carbonato de cério que permitiu a obtenção da 3-vinilcumarina com bons rendimentos.

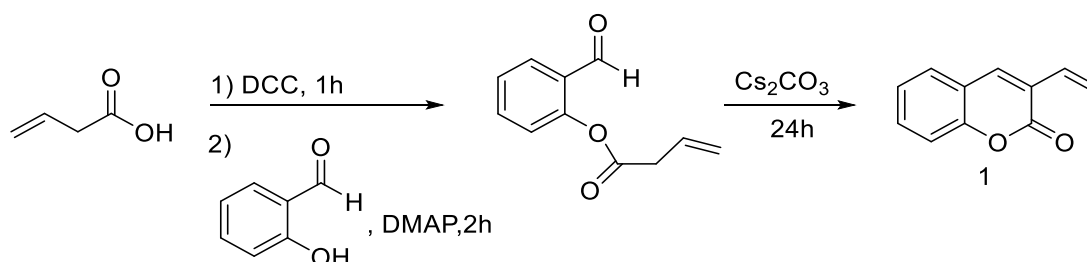


Figura 1.11 – Síntese da 3-vinilcumarina proposta por Gordo et al.⁽⁴⁵⁾

Uma outra possibilidade para a obtenção de 3-vinilcumarinas, parte da 3-bromocumarina, pelo método demonstrado por Martins et al ⁽⁴⁶⁾ através de uma reação de Suzuki “cross-coupling” catalisada por paládio ⁽⁴⁷⁾ com viniltrifluoroborato de

potássio com um rendimento de cerca de 95%, como demonstra o esquema que se segue.

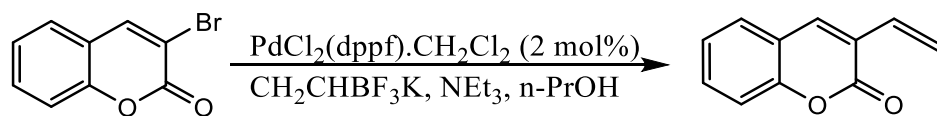


Figura 1.12 – Síntese da 3-vinilcumarina a partir da 3-bromocumarina

1.4 Fotofísica e Fotoquímica

Uma vez que a fotofísica e fotoquímica serão utilizados para o estudo e caracterização dos LI sintetizados, faz-se uma breve alusão sobre o tema.

A absorção, transferência e emissão de luz eletromagnética sem a ocorrência de reações químicas é designada de fotofísica ⁽⁴⁸⁾.

A fotoquímica ocorre quando uma molécula orgânica que se encontra no estado estacionário reage ao absorver um fóton, em que a energia de ativação é fornecida através da luz. As reações fotoquímicas podem ser de vários tipos, tais como isomerizações *cis/trans*, rearranjos, ciclizações, oxidações e fragmentações.

A fotoquímica é regida por duas importantes leis:

- Lei de *Grotthus-Draper*

“Only radiation absorbed in a system can produce a chemical change” – Apenas radiação absorvida num sistema pode produzir alteração química.

- Lei de *Stark-Einstein*, também considerada a Lei da fotoequivalência

“Number of activated molecules is equal to number of quanta of radiation absorbed.” - Número de moléculas ativadas é igual à quantidade de radiação absorvida.

Após a absorção do fóton num processo unimolecular/bimolecular (a/b respetivamente) pode ocorrer as seguintes situações como demonstra a Fig. 1.13.

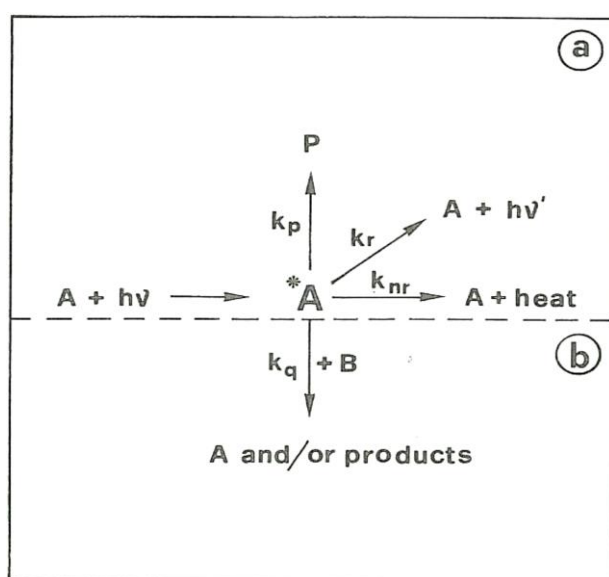


Figura 1.13 – Processo de desativação para um estado excitado unimolecular (a) e bimolecular(b)

Em que k_r é decaimento radiativo, k_{nr} , desativação não radiativa, k_p , reação química e k_q é constante biomolecular para supressão do estado excitado ⁽⁴⁹⁾.

Os vários processos fotofísicos que ocorrem a partir do estado excitado, esquematizados na Fig. 13, podem ser representados por um diagrama de Jablonski.⁽⁵⁰⁾

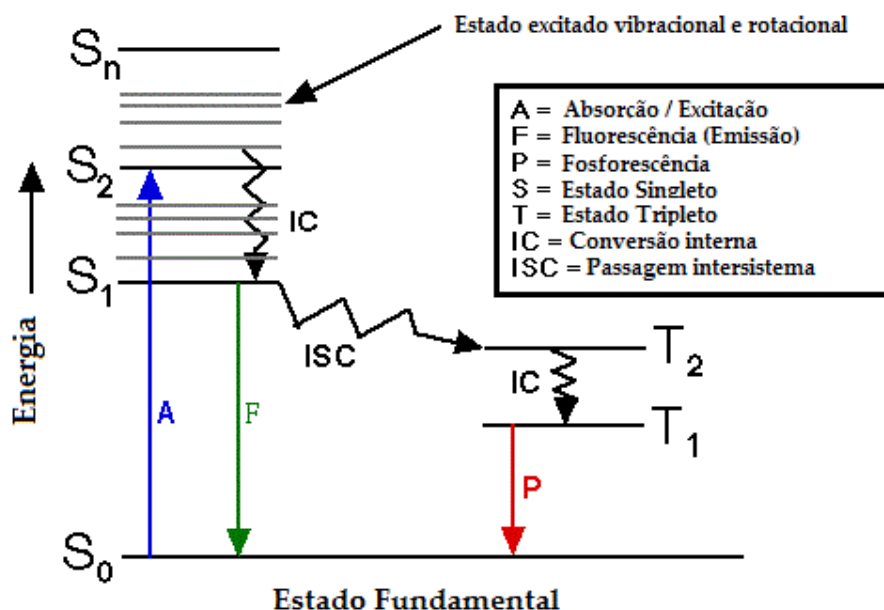


Figura 1.14 – Diagrama de Jablonski

A absorção ocorre quando uma molécula é excitada (absorve energia), passando do estado fundamental, S_0 (estado de menor energia) para o estado excitado, S_1 ou S_2 (estado de maior energia). A molécula retorna ao seu estado fundamental através de dois processos de desativação (decaimento): processo radiativo e processo não radiativo. Fluorescência e fosforescência são processos radiativos, a fluorescência ocorre quando há a emissão de um fóton dentro do mesmo estado spin ($S_1 \rightarrow S_0$), enquanto a fosforescência ocorre entre estados spin diferentes ($T_1 \rightarrow S_0$), e ambos costumam ocorrer entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental. Os tempos de vida da fluorescência costumam ser muito curtos, na escala dos pico, nano e eventualmente microsegundos, enquanto a fosforescência são mais longos, de microssegundos a segundos. Nos processos não radiativos, temos a conversão interna, cruzamento intersistemas e relaxação vibracional. A conversão interna, tal como a

fluorescência ocorre entre estados do mesmo spin, em que os elétrons decaem entre estados excitados de maior energia para o primeiro estado excitado. Cruzamento intersistemas ocorre tal como a fosforescência, entre estados diferentes de spin, por exemplo entre o estado excitado singleto e o estado excitado tripleto. Por fim a relaxação vibracional, onde a energia eletrônica dissipa-se através de energia vibracional e rotacional/translacional com outras moléculas não excitadas, com o solvente ou com o meio envolvente.

2 Discussão

2.1 Síntese

2.1.1 Preâmbulo

O objetivo principal deste trabalho é a obtenção de líquidos iônicos fotoativos, em que são desenvolvidos líquidos iônicos tendo como unidade principal a cumarina. O interesse no desenvolvimento destes líquidos iônicos é a possibilidade de estudar as características fotoquímicas, fotofísicas e reológicas. Como a cumarina é um cromóforo, e permite que ocorram reações fotoquímicas, pretende-se estender o seu sistema conjugado π através de um grupo estirilo. A adição de uma cadeia de vários grupos éter juntamente com o catião orgânico proveniente do imidazol permitiu obter um líquido iônico a temperatura ambiente, descrito por Avó et al ⁽⁵¹⁾. Na figura 2.1 apresentam-se as vias retrossintéticas delineadas que estiveram na base das metodologias adoptadas para a preparação do composto pretendido a *target molecule*.

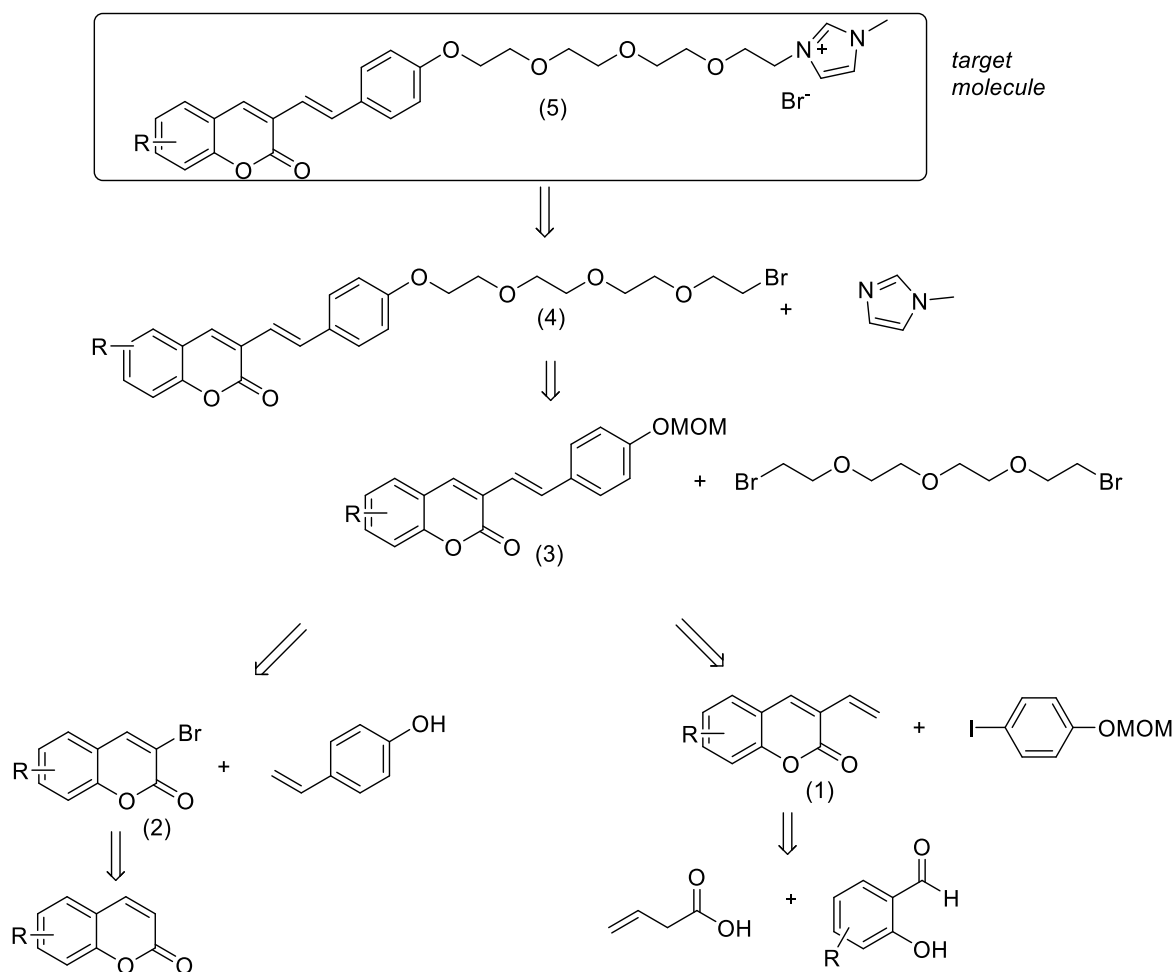


Figura 2.1 – Abordagem retrossintética desenvolvida para a preparação dos LI baseados a cumarina.

Primariamente o objetivo do trabalho seria obter um composto similar a um já sintetizado e estudado ⁽⁵²⁾, a estrutura **B** na Fig.2.2. Esperar-se-ia que após extenso da insaturação na posição 5 para um derivado estiril, a presença do grupo metilo na posição 4 levasse apenas à obtenção do produto *E*, mas aquando da bromação esta não ocorreu na posição 5 mas sim, maioritariamente, na posição 3 na presença do grupo metilo, o que de certa forma estará a impedir a bromação naquela posição. A utilização da 4-metil-6-metoxicumarina tinha sido pensada para fazer face aos resultados obtidos por Avó et al, composto **A**, aquando da extensão do sistema insaturado por reação de Heck no grupo vinilo levou à obtenção de uma mistura 70/30% dos isómeros *E/Z* da estiril cumarina, o que não permitia atingir completamente os objetivos pretendidos, pois previa-se alterar o caráter da dupla ligação quando irradiado por luz UV.

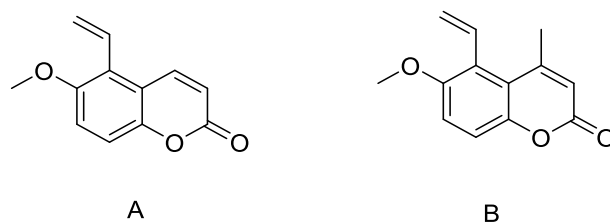


Figura 2.2 – A) 6-metoxi-5-vinilcumarina e B) 4-metil-6-metoxi-5-vinilcumarina

Uma vez que não foi possível obter 5-estirilcumarinas, optou-se por continuar o estudo através das 3-estirilcumarinas.

Para a obtenção dos LI baseados na cumarina, utilizaram-se duas metodologias tal como são apresentadas na Fig 2.1.

Numa primeira abordagem foram preparadas as 3-vinilcumarinas (**1**) usando o método descrito por Gordo et al ⁽⁴⁵⁾, enquanto que na segunda metodologia se parte da cumarina, procedendo-se à sua bromação na posição 3, tendo-se obtido 3-bromo-cumarina (**2**). Após extensão do sistema conjugado por reação de Heck foram obtidas as 3-estiril-cumarinas (**3**) por: a) reação das 3-vinilcumarinas (**1**) com iodo-4-metoximetoxi-benzeno ou b) por reação de 3-bromocumarinas (**2**) com 4-vinil-fenol. Os LI (**5**), Fig 2.3, foram obtidos por desproteção e alquilação com um grupo extensor proveniente do TEG (tetraetileno glicol) tendo-se obtido **4**, sendo o núcleo imidazólico posteriormente introduzido por uma reação de S_N2 usando *N*-metilimidazol.

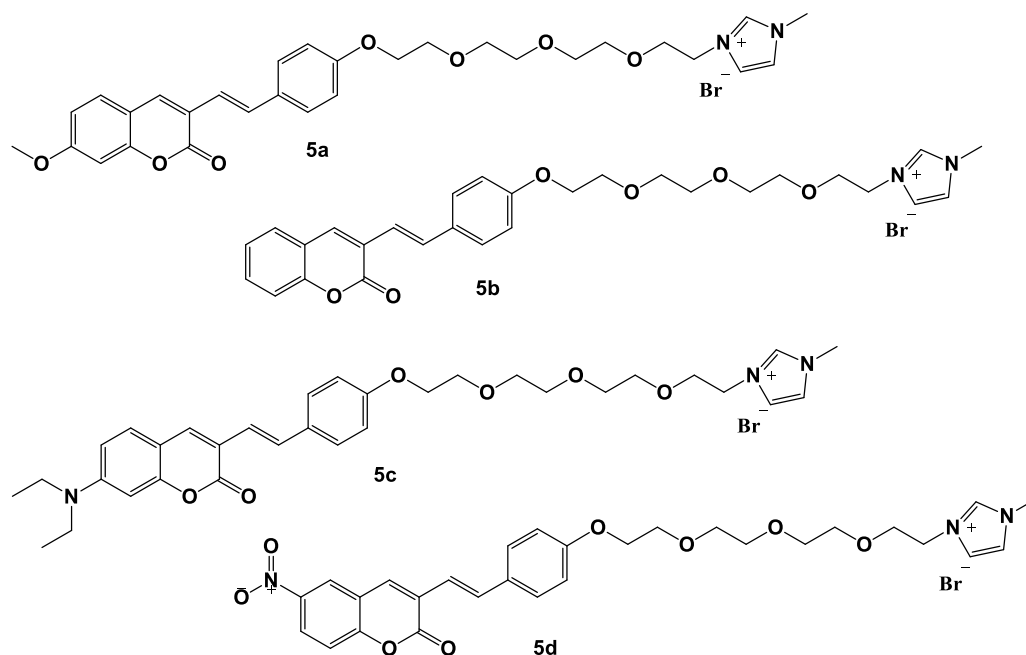


Figura 2.3 – Estrutura dos líquidos iônicos preparados

A caracterização de todos os compostos foi elaborada através de espectroscopia de ^1H -RMN, apenas os compostos finais foram caracterizados por espectroscopia RMN que inclui, ^1H , ^{13}C , HMBC, HSQC, COSY, NOESY, num caso em específico DOSY e espectrometria de massa (ESI-MS).

Foram também determinados os valores de absorção e emissão máxima, os coeficientes molares de extinção, rendimentos quânticos de absorção e rendimentos quânticos de fluorescência como os tempos de vida de cada composto.

Era esperado realizar estudos de reologia, mas devido aos rendimentos obtidos e à quantidade de composto obtida, estes não foram realizados, mas fica a proposta para estudos futuros.

2.1.2 Síntese de 3-vinilcumarinas (1)

Para a preparação de 3-vinilcumarinas procedeu-se de acordo com o procedimento descrito na literatura por Gordo et al ⁽⁴⁵⁾ pela reação de condensação do salicilaldeído com o ácido-3-butenóico, Fig 2.4.

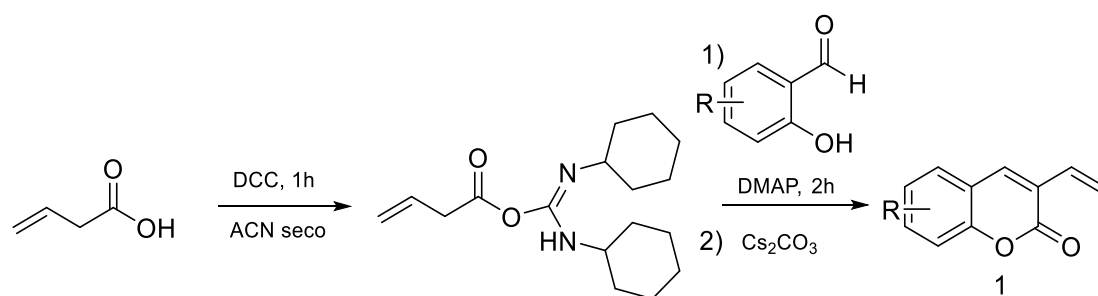
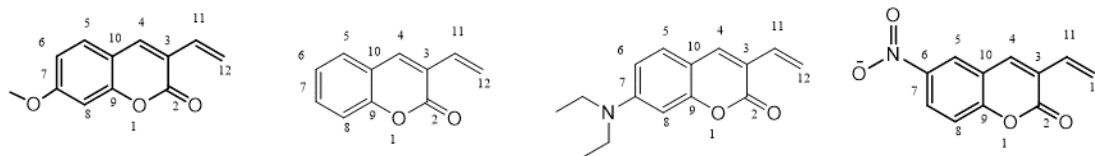


Figura 2.4 – Síntese de 3-vinilcumarina (**1**)

Através deste método prepararam-se a 7-metoxi-3-vinilcumarina (**1a**), 3-vinilcumarina (**1b**), 7-dietilamina-3-vinilcumarina (**1c**) e 6-nitro-3-vinilcumarina (**1d**). A reação foi controlada por c.c.d. até não ocorrer mais alterações significativas. Previamente à adição do carbonato de cézio o derivado de ureia foi filtrado. Em comparação com a literatura obtiveram-se baixos valores de rendimento, verificando-se muitas vezes a falta de consumo dos materiais de partida. Confirmaram-se os compostos obtidos através da análise de RMN em comparação com os valores já descritos na literatura e através de prótons característicos como H₄, H₁₁, H_{12α} e H_{12β} (Tabela 2.1).

Tabela 2.1- Valores de ^1H -RMN, para as 3-vinilcumarina preparadas



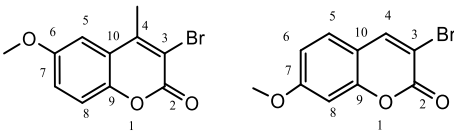
| Composto | 1a | 1b | 1c | 1d |
|---------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Rendimento | 60% | 12% | 56% | 38% |
| RMN | ^1H δ ppm (J/Hz) | ^1H δ ppm (J/Hz) | ^1H δ ppm (J/Hz) | ^1H δ ppm (J/Hz) |
| 1 | - | - | - | - |
| 2 | - | - | - | - |
| 3 | - | - | - | - |
| 4 | 7,67 (s) | 7,74 (s) | 7,60 (s) | 7,79 (s) |
| 5 | 7,41 (d, 8,6) | 7,35 (d, 8,6) | 7,28 (d, 8,6) | 8,46 (d, 2,5) |
| 6 | 6,87 (dd, 8,6, 2,4) | 7,31 (d, 7,5) | 6,60 (dd, 8,6, 2,4) | - |
| 7 | - | 7,56-7,49 (m) | - | 8,8 (dd, 9,0, 2,5) |
| 8 | 6,84 (d, 2,4) | 7,56-7,49 (m) | 6,51 (d, 2,4) | 7,47 (d, 9,0) |
| 9 | - | - | - | - |
| 10 | - | - | - | - |
| 11 | 6,14 (d, 17,6) | 6,22 (d, 17,6) | 6,04 (d, 17,6) | 6,31 (d, 17,6) |
| 12 (α) | 6,71 (dd, 17,6, 11,3) | 6,76 (dd, 17,6, 11,3) | 6,70 (dd, 17,6, 11,3) | 6,76 (dd, 17,6, 11,3) |
| 12 (β) | 5,44 (d, 11,3) | 5,53 (d, 11,3) | 5,33 (d, 11,3) | 5,64 (d, 11,3) |
| OMe | 3,90 (s) | - | - | - |
| N(CH ₂) | - | - | 3,44 (q, 7,1) | - |
| N(CH ₃) | - | - | 1,23 (t, 7,1) | - |

2.1.3 Preparação de 3 bromo-cumarinas (2)

Para a preparação de **2** procedeu-se inicialmente à metilação de 6-hidroxi-4-metil-cumarina com dimetilssulfato de acordo com o procedimento experimental descrito por Aghoramurthy et al ⁽⁵³⁾. As 3-bromo-cumarina (**2**) prepararam-se a partir da cumarina substituída adicionando-se Oxone e HBr como descrito por Kim et al ⁽⁵⁴⁾ com elevado rendimento, não sendo necessária purificação, pois não eram visíveis subprodutos da reação por controlo de c.c.d. Nestas condições há formação de bromo *in situ* o que se identifica pela coloração laranja da solução. Identificativo da presença deste composto é o facto de o

protão 4 que para a 4-metil-6-metoxicumarina (**2a**) não apresenta sinal, aparece agora em **2b** como um singuleto a 8,04 ppm e ligeiramente mais desblindado.

Tabela 2.2 - Valores de ^1H -RMN para 3-bromocumarinas sintetizadas



| Composto | 2a | 2b |
|------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Rendimento | 73% | 100% |
| RMN | ^1H δ ppm (J/Hz) | ^1H δ ppm (J/Hz) |
| 1 | - | - |
| 2 | - | - |
| 3 | - | - |
| 4 | - | 8,04 (s) |
| 5 | 7,08 (d, 2,7) | 7,37 (d, 8,7) |
| 6 | - | 6,90 (dd, 8,7, 2,4) |
| 7 | 7,16 (dd, 9,0, 2,7) | - |
| 8 | 7,30 (d, 9,0) | 6,85 (d, 2,4) |
| 9 | - | - |
| 10 | - | - |
| OMe | 3,89 (s) | 3,90 (s) |
| (4)Me | 2,64 (s) | - |

2.1.4 Preparação de 3-estiril-cumarinas (3)

2.1.4.1 Partindo de 3-vinilcumarinas

Para a preparação de (*E*)-7-metoxi-3-(4-(metoximetoxi)estiril)-2H-cromen-2-ona (**3a**) recorreu-se à reação de Heck catalisada por paládio entre 7-metoxi-3-vinilcumarina e iodo-4-(metoximetoxi)-benzeno. O produto foi obtido num rendimento de 50%. A reação decorreu com um rendimento moderado/baixo. Uma vez que o catalisador de paládio utilizado é sensível ao ar, é necessário desarejar a solução, que foi realizada pelo método “freeze-pump-thaw”. Apesar do desarejamento, o azoto utilizado não se encontra isento de ar, por este motivo, e por ainda existir reagente de partida e a formação de variados subprodutos, não foi possível obter um rendimento mais elevado.

Na tabela seguinte (Tabela 2.3) encontram-se os produtos obtidos, com identificação por ^1H -RMN e respectivos valores de rendimento. O composto **3a** foi caracterizado mais exhaustivamente, além de ^1H -RMN, foi também caracterizado através de ^{13}C , COSY, HSQC, HMBC e NOESY.

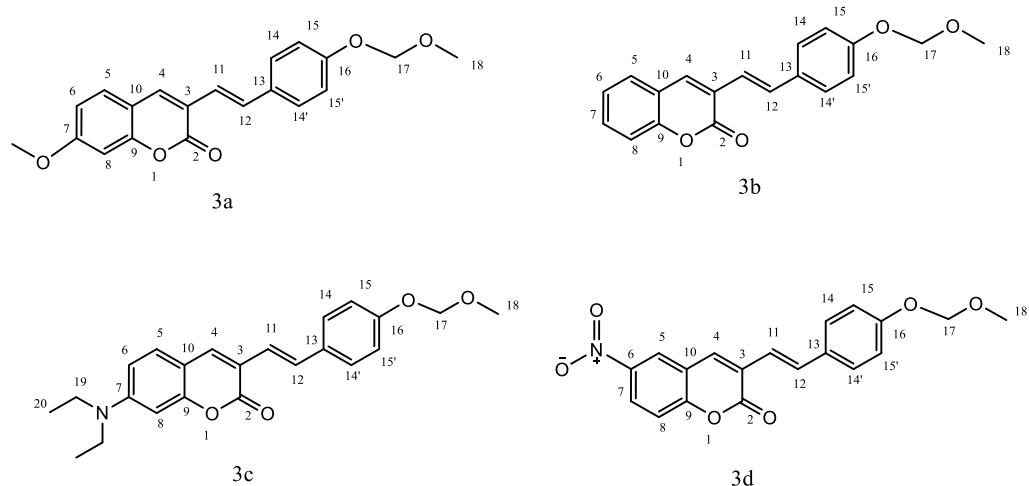


Tabela 2.3 - Valores de ^1H -RMN para estilircumarinas sintetizadas

| Composto | 3a | 3b | 3c | 3d |
|------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Rendimento | 50% | 27% | 42% | 30% |
| RMN | ^1H | ^1H | ^1H | ^1H |
| | $\delta\text{ppm (J/Hz)}$ | $\delta\text{ppm (J/Hz)}$ | $\delta\text{ppm (J/Hz)}$ | $\delta\text{ppm (J/Hz)}$ |
| 1 | - | - | - | - |
| 2 | - | - | - | - |
| 3 | - | - | - | - |
| 4 | 7,74 (s) | 7,80 (s) | 7,67 (s) | 7,83 (s) |
| 5 | 7,42 (d, 8,6) | 7,36 (d, 8,2) | 7,30 (d, 8,8) | 8,46 (d, 2,5) |
| 6 | 6,88 (dd, 8,6, 2,3) | 7,31 (d, 7,4) | 6,61 (dd, 8,8, 2,5) | - |
| 7 | - | 7,57-7,49 (m) | - | 8,36 (dd, 9,1, 2,5) |
| 8 | 6,86 (d, 2,3) | 7,57-7,49 (m) | 6,53 (d, 2,5) | 7,48 (d, 9,1) |
| 9 | - | - | - | - |
| 10 | - | - | - | - |
| 11 | 7,01 (d, 16,4) | 7,11-7,00 (m) | 7,08-6,95 (m) | 7,04 (d, 16,5) |
| 12 | 7,52 (d, 16,4) | 7,59 (d, 16,4) | 7,43 (d, 16,4) | 7,67 (d, 16,5) |
| 13 | - | - | - | - |
| 14 | 7,50 (d, 8,5) | 7,57-7,49 (m) | 7,47 (d, 8,6) | 7,54 (d, 8,7) |
| 15 | 7,05 (d, 8,5) | 7,11-7,00 (m) | 7,08-6,95 (m) | 7,09 (d, 8,7) |
| 16 | - | - | - | - |
| 17 | 5,22 (s) | 5,23 (s) | 5,21 (s) | 5,24 (s) |
| 18 | 3,52 (s) | 3,52 (s) | 3,51 (s) | 3,52 (s) |
| 19 | - | - | 3,44 (q, 7,1) | - |
| 20 | - | - | 1,24 (t, 7,1) | - |
| OMe | 3,90 (s) | - | - | - |

Para a identificação estrutural de **3a**, utilizou-se como referência, trabalhos realizados anteriormente. Tal como para o composto **2b** anterior, é facilmente identificável o H₄, sendo o que se encontra mais desblindado, a 7,74 ppm, através da constante de acoplamento de 16,4 Hz pode-se identificar um dos prótons da dupla ligação *E* a 7,01 ppm, e através da sua correlação com o espectro COSY, identifica-se o outro próton da dupla ligação no multipeto a 7,55-7,48 ppm. Estabeleceu-se assim, através da conjugação com anel, que o próton H₁₁ é o que se encontra a 7,01 ppm e assim H₁₂, o que se encontra no multipeto. É possível identificar com facilidade os prótons H₅, H₆ e H₈, devido á sua multiplicidade e constantes de acoplamento. Por exclusão de partes, identifica-se os prótons H₁₄ e H₁₅, através da sua integração, num multipeto a 7,55-7,48 ppm e dupeto a 7,05 ppm, respetivamente. Os prótons dos grupos metóxilo e grupos metileno (CH₂), encontram-se a campo alto e são apresentados como singletos com integrações correspondentes. Com integração de 2, identifica-se H₁₇ a 5,22 ppm, o H₁₈ do grupo de proteção MOM, a 3,55 ppm, confirmado através do espectro de COSY a correlação entre o CH₂ e o H₁₈. O grupo metóxilo da posição 7 da cumarina surge a 3,90 ppm.

Com o espectro de HSQC, correlaciona-se cada próton com o seu respetivo carbono, e através do espectro de HMBC com correlação de ³J_{HC}, identifica-se os carbonos terciários, como o caso de C₂ a 160,75 ppm, que apresenta correlação com H₄ e H₁₁ e C₉ a 154,5 ppm, que correlaciona com H₄ e H₅. O espectro de NOESY, apenas confirmou algumas correlações como a correlação de H₄ com H₁₁, confirmando que este se encontra a campo mais alto que H₁₂.

2.1.4.2 Partindo de 3-bromocumarina

Deste modo procedeu-se pela reação de Heck entre a 3-bromo-4-metil-6-metoxicumarina (**2a**) com o 4-vinilfenol, catalisada por paládio, em atmosfera inerte, neste passo o desarejamento foi realizado através de ciclos de azoto-vácuo, já que o catalisador de paládio utilizado é sensível ao ar e humidade. O rendimento desta reação foi muito baixo, cerca de 8% e com impurezas, como verificado pelo espectro de RMN, que tornou difícil a sua identificação, não sendo efetuada a sua caraterização. A reação foi seguida através de c.c.d., que

demonstrou a formação de múltiplos subprodutos. O seu baixo rendimento também se pode dever ao facto da cumarina possuir um grupo metil na posição 4, tornando provavelmente a reação impedida estericamente.

2.1.5 Preparação dos líquidos iónicos

2.1.5.1 Reação da estirilcumarina (3) com o “espaçador”

Primeiramente desprotegeu-se as estirilcumarinas (3), através de uma “lavagem” com uma solução de acetonitrilo com sílica ácida, de modo que se possa fazer a adição do “espaçador” (1,11-dibromo-3,6,9-trioxaundecano), através de pesquisa realizada verificou-se por trabalhos realizados por Avó et al ⁽⁵¹⁾ que este espaçador tipo oligoéter permitiria reduzir o ponto de fusão dos compostos finais, de modo a garantir a obtenção de líquidos iónicos. A reação foi seguida por c.c.d. até não ocorrer mais alterações ou por consumo dos reagentes de partida, sendo este o caso. O rendimento obtido variou entre 12-62%, sendo o rendimento obtido de 62% para o composto substituído com o grupo nitro na posição 6. Estes valores não se tornaram superiores devido à possibilidade de formação da reacção lateral envolvendo o “espaçador” e duas unidades de estirilcumarina, em vez de apenas uma, como esperado. Para melhorar o rendimento o número de equivalentes por estirilcumarina era 5 vezes superior de “espaçador”. Os compostos obtidos foram caraterizados por ¹H-RMN, como demonstra a tabela seguinte, por lapso, não foi realizado espectro de RMN ao composto (E)-3-(4-(2-(2-(2-(2-bromoetoxi)etoxi)etoxi)etoxi)estiril)-6-nitro-2H-cromen-2-ona (**4d**). A cadeia alquílica não foi caraterizada, sendo caraterizada nos compostos finais, líquidos iónicos (5) como adiante será apresentado.

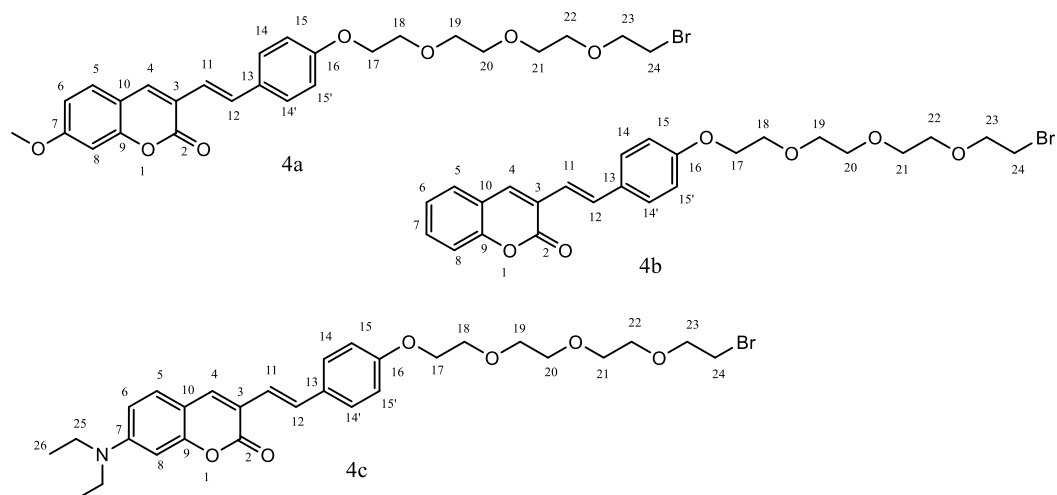


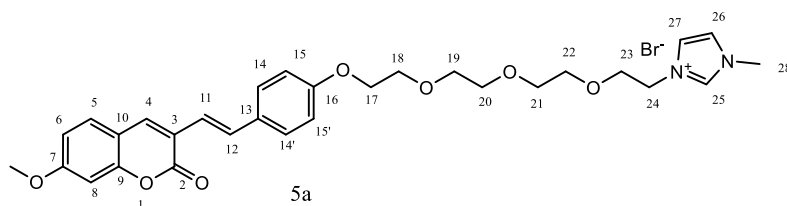
Tabela 2.4 - Valores de ^1H -RMN para os compostos (4) sintetizados

| Composto | 4a | 4b | 4c |
|------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Rendimento | 51% | 52% | 12% |
| RMN | ^1H δ ppm (J/Hz) | ^1H δ ppm (J/Hz) | ^1H δ ppm (J/Hz) |
| 1 | - | - | - |
| 2 | - | - | - |
| 3 | - | - | - |
| 4 | 7,74 (s) | 7,79 (s) | 7,67 (s) |
| 5 | 7,42 (d, 8.4) | 7,36 (d, 8.7) | 7,30 (d, 8.6) |
| 6 | 6,91-6,84 (m) | 7,31 (d, 6,6) | 6,61 (dd, 8,6, 2,5) |
| 7 | - | 7,55-7,48 (m) | - |
| 8 | 6,91-6,84 (m) | 7,55-7,48 (m) | 6,54 (d, 2,5) |
| 9 | - | - | - |
| 10 | - | - | - |
| 11 | 7,00 (d, 16.4) | 7,05 (d, 16.3) | 6.99 (d, 16.3) |
| 12 | 7.54 – 7.47 (m) | 7.58 (d, 16,3) | 7.42 (d, 16,3) |
| 13 | - | - | - |
| 14 | 7.54 – 7.47 (m) | 7.55-7,48 (m) | 7.47 (d, 8.7) |
| 15 | 6.94 (d, 8.3) | 6.95 (d, 8.7) | 6.92 (d, 8.7) |
| 16 | - | - | - |
| 25 | - | - | 3,53-3,39 (m) |
| 26 | - | - | 1,24 (t, 7,1) |
| OMe | 3,94-3,88 (m) | - | - |

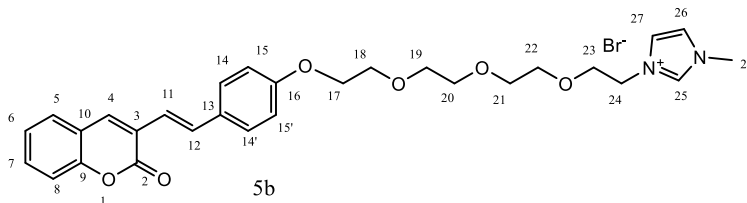
2.1.5.2 Reacção com o 1-metil-imidazol, formação do catião orgânico

A reação S_N2 ocorrida entre 1-metil-imidazol e o composto (4), decorre sob refluxo em acetonitrilo seco, posteriormente o produto obtido é decantado e lavado com éter dietílico para remover o excesso de 1-metil-imidazol. Os rendimentos obtidos foram moderados/altos, sendo de 73% (5a), 85% (5b), 75% (5c) e 99% (5d). O valor de rendimento obtido para (5a) deveu-se ao facto de a reação não ter sido completa e perdeu-se um pouco quando purificado em coluna de sílica gel, o rendimento relativo a (5c), deveu-se ao facto deste composto ter afinidade com a sílica quando purificado, e não ter sido possível recuperá-lo por completo. Nas tabela seguinte (Tabela 2.5) encontram-se caracterizados os compostos obtidos através de espetros de RMN. Através dos espetros de ESI-MS, confirmam-se os compostos obtidos.

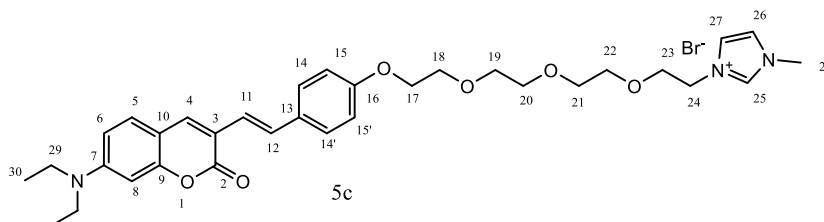
Brometo de (*E*)-3-(2-(2-(2-(2-(4-(2-(7-metoxi-2-oxo-2H-cromen-3-il) vinil) fenoxi) etoxi) etoxi) etoxi) etil)-1-metil-imidazólio (5a)



Brometo de (*E*)-1-metil-3-(2-(2-(2-(2-(4-(2-(2-oxo-2H-cromen-3-il) vinil) fenoxi) etoxi) etoxi) etoxi) etil)-1H-imidazolio (5b)



Brometo de (*E*)-3-(2-(2-(2-(2-(4-(2-(7-(diethylamino)-2-oxo-2H-cromen-3-il)vinil) fenoxi) etoxi) etoxi) etoxi) etil)-1-metil-1H-imidazolio (5c)



Brometo de (*E*)-1-metil-3-(2-(2-(2-(2-(4-(2-(6-nitro-2-oxo-2H-cromen-3-il)vinil) fenoxi) etoxi) etoxi) etil)-1*H*-imidazolio (**5d**)

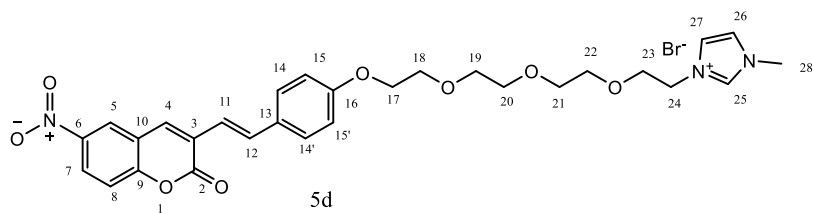


Tabela 2.5 - Valores de ^1H e ^{13}C -RMN com correlações através de HMBC, para os compostos (**5**) sintetizados

| | 5a | | | 5b | | | 5c | | | 5d | | |
|-----------|-------------------------------|---------------------|-------------|----------------------------|---------------------|-------------|----------------------------|---------------------|-------------|----------------------------|---------------------|-------------|
| | ^1H | ^{13}C | HMBC | ^1H | ^{13}C | HMBC | ^1H | ^{13}C | HMBC | ^1H | ^{13}C | HMBC |
| | δ/ppm (J/Hz) | δ/ppm | | δ/ppm (J/Hz) | δ/ppm | | δ/ppm (J/Hz) | δ/ppm | | δ/ppm (J/Hz) | δ/ppm | |
| 1 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 2 | - | 160.85 | - | - | 160.61 | - | - | 160.60 | - | - | 157.97 | - |
| 3 | - | 121.6 | - | - | 124.96 | - | - | 116.80 | - | - | 126.07 | - |
| 4 | 7,81 (s) | 136.94 | 2, 5, 9, 11 | 7,81 (s) | 136.51 | 2, 5, 9, 11 | 7.63 -7.60 (m) | 136.69 | 2, 5, 9, 11 | 7,86 (s) | 133.51 | 2, 5, 9, 11 |
| 5 | 7,45 (d, 8.7) | 128.6 | 4, 7, 9 | 7.53 – 7.39 (m) | 127.72 | 4, 9 | 7.24 (d, 8.9) | 127.76 | 4, 7, 9 | 8.4 (d, 2.4) | 122.28 | 4, 7, 9 |
| 6 | 6,90-6,85 (m) | 112.88 | 10 | 7,29-7,21 (m) | 124.57 | 10 | 6.53 (dd, 8.9, 1.9) | 108.12 | 8 | - | 143.22 | - |
| 7 | - | 162.3 | - | 7.53 – 7.39 (m) | 130.93 | 9 | - | 149.33 | - | 8.26 (dd, 9.0, 2.4) | 124.32 | 5, 9 |
| 8 | 6,90-6,85 (m) | 100.45 | - | 7,29-7,21 (m) | 116.33 | 10 | 6.44 (d, 1.9) | 96.14 | 6, 10 | 7.37 (d, 9.0) | 116.36 | 6, 10 |
| 9 | - | 154.5 | - | - | 152.71 | - | - | 154.48 | - | - | 154.87 | - |
| 10 | - | 113.46 | - | - | 119.83 | - | - | 108.12 | - | - | 118.98 | - |
| 11 | 7,01 (d, 16.4) | 120.78 | 2, 4, 13 | 6.97 (d, 16.3) | 120.38 | 2, 4, 13 | 6.90 (d, 16.4) | 120.56 | 2, 4, 13 | 6.97 (d, 16.3) | 118.34 | 2, 4, 13 |
| 12 | 7,51 (d, 16.4) | 131.44 | 3, 14 | 7.53 – 7.39 (m) | 132.82 | 3, 14 | 7.34 - 7.29 (m) | 128.18 | 3, 14 | 7.63 – 7.55 (m) | 133.93 | 14 |
| 13 | - | 130.42 | - | - | 130.12 | - | - | 129.96 | - | - | 128.54 | - |
| 14 | 7,49 (d, 8.4) | 128.22 | 16 | 7.53 – 7.39 (m) | 128.46 | 12, 16 | 7.37 (d, 8.6) | 126.86 | 12, 16 | 7.45 (d, 8.6) | 127.78 | 12, 16 |
| 15 | 6,90-6,85 (m) | 114.72 | 13, 16 | 6.80 (d, 8.7) | 114.82 | 13, 16 | 6.78 (d, 8.6) | 113.68 | 13, 16 | 6.82 (d, 8.6) | 113.80 | 13 |
| 16 | - | 158.59 | - | - | 158.82 | - | - | 157.18 | - | - | 158.29 | - |
| 17 | 4,16 (m) | 67.56 | - | 4.12 – 4.03 (m) | 67.64 | - | 4.10 - 4.05 (m) | 66.55 | - | 4.11 – 4.06 (m) | 66.57 | - |
| 18 | 3,91-3,88 (m) | 68.99 | - | 3.88 – 3.78 (m) | 69.71 | - | 3.82 - 3.77 (m) | 68.76 | - | 3.84 – 3.78 (m) | 68.66 | - |
| 19 | 3,69-3,64 (m) | 70.34 | - | 3.64 – 3.52 (m) | 70.28 | - | 3.62 - 3.53 (m) | 69.19 | - | 3.63 – 3.54 (m) | 69.22 | - |
| 20 | 3,69-3,65 (m) | 70.24 | - | 3.64 – 3.52 (m) | 70.28 | - | 3.62 - 3.53 (m) | 69.23 | - | 3.63 – 3.54 (m) | 69.22 | - |
| 21 | 3,69-3,66 (m) | 70.22 | - | 3.64 – 3.52 (m) | 70.21 | - | 3.62 - 3.53 (m) | 69.35 | - | 3.63 – 3.54 (m) | 69.31 | - |
| 22 | 3,75 (m) | 70.76 | - | 3,70 - 3.65 (m) | 70.68 | - | 3.67-3,65 (m) | 69.77 | - | 3,70 - 3.64 (m) | 69.75 | - |

| | 5a | | | 5b | | | 5c | | | 5d | | |
|-----|-------------------------|-----------------|------------|----------------------|-----------------|------------|----------------------|-----------------|------------|----------------------|-----------------|--------|
| | ¹ H | ¹³ C | | ¹ H | ¹³ C | | ¹ H | ¹³ C | | ¹ H | ¹³ C | |
| | δ /ppm (J/Hz) | δ /ppm | HMBC | δ /ppm (J/Hz) | δ /ppm | HMBC | δ /ppm (J/Hz) | δ /ppm | HMBC | δ /ppm (J/Hz) | δ /ppm | HMBC |
| 23 | 3,91-3,88 (m) | 69.73 | - | 3.88 – 3.78 (m) | 68.76 | - | 3.82 - 3.77 (m) | 68.07 | - | 3.84 – 3.78 (m) | 67.97 | - |
| 24 | 4,58 (t, 4.5) | 49.68 | 23, 25, 27 | 4.48 – 4.41 (m) | 49.84 | 23, 25, 27 | 4.53 - 4.48 (m) | 48.59 | 23, 25, 27 | 4.52 – 4.46 (m) | 48.69 | 25, 27 |
| 25 | 10,28 (s) | 137.82 | - | 9.74 (s) | 137.19 | 26, 27 | 10.43 (s) | 137.22 | 26, 27 | 10.19 (s) | 136.86 | 26, 27 |
| 26 | 7,11 (s) | 122.22 | - | 7,10 (s) | 122.57 | 25 | 6,97 (s) | 121.17 | 25 | 7,02 (s) | 121.18 | 25 |
| 27 | 7,69 (s) | 123.79 | 25 | 7.60 (s) | 123.71 | 25 | 7,63-7,60 (m) | 122.77 | 25, 27 | 7.63 – 7.55 (m) | 122.76 | 25 |
| 28 | 3,91-3,88 (m) | 55.8 | 25, 26 | 3.88 – 3.78 (m) | 36.69 | 25, 26 | 3.82 - 3.77 (m) | 35.29 | 25, 26 | 3.85 (s) | 35.39 | 25 |
| Ome | 3,91-3,88 (m) | 36.37 | 7 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 29 | - | - | - | - | - | - | 3.36 (q, 7.1) | 43.85 | 7, 30 | - | - | - |
| 30 | - | - | - | - | - | - | 1.15 (q, 7.1) | 11.49 | 29 | - | - | - |

A análise dos compostos foi realizada com base em espectros de RMN, ^1H , ^{13}C , COSY, HSQC, HMBC e NOESY.

Como todos estes compostos são semelhantes entre si, optou-se por caracterizar em conjunto e diferenciar as particularidades de cada um.

Pela análise de ^1H -RMN, começou-se por identificar o próton mais ácido do anel do imidazol, H_{25} , pois este se vai encontrar a campo baixo, neste caso surge como um singlete entre 9,74 e 10,43 ppm, posteriormente e por correspondência dos materiais de partida e algumas referências, é possível identificar mais facilmente um dos prótons referentes à cumarina, como o caso do H_4 , que é o próton que se apresenta a campo mais baixo a seguir ao próton do anel do imidazol encontrando-se entre 7,60 e 7,81 ppm, com exceção de **5d**, uma vez que este composto possui um grupo substituinte na posição 6, será revisto mais à frente. Como os compostos apresentam uma ligação dupla *E* (*trans*), os prótons destas ligações por norma apresentam constantes de acoplamento na ordem dos 12-18 Hz, é nos possível identificar H_{11} , como duplete com constante de acoplamento de 16,4 Hz, situado para os vários compostos entre 6,90 e 7,01 ppm, este encontra-se mais desblindado devido à conjugação com a cumarina, por análise do espectro COSY conseguimos identificar assim H_{12} com a mesma constante de acoplamento entre 7,29 e 7,63 ppm. De seguida é possível também verificar quais os prótons do anel estireno, devido à sua multiplicidade e intensidade, e também por análise do espectro COSY, como sendo os prótons H_{14} e H_{14a} um duplete com constante de acoplamento de [8,4-8,6] Hz entre 7,37 e 7,53 ppm, os prótons H_{15} e H_{15a} , apresentam também um duplete entre 6,78 e 6,90 ppm, sabe-se que H_{14} se vai encontrar a campo mais baixo, por partilhar facilmente eletrões com a dupla ligação e a cumarina, em relação a H_{15} . Pelo espectro de COSY também é possível em **5a** verificar que H_{25} se encontra correlacionado com os prótons a 7,69 e 7,11 ppm que correspondem aos prótons H_{26} e H_{27} , mas sem certeza qual corresponde a qual, em **5b**, H_{25} , se correlaciona com quatro prótons, 7,60, 7,10, 4,48 – 4,41 e 3,88 – 3,78 ppm, que deverão ser H_{24} , H_{26} , H_{27} e H_{28} , mas que serão confirmados mais à frente, em **5c**, H_{25} se correlaciona com os prótons no multiplete a 7,63 - 7,60 e no multiplete a 7,34 - 7,29 e em **5d**, observa-se correlação entre H_{25} e um próton no multiplete a 7,63 – 7,55 ppm e outro a 7,02 ppm, pode-se deduzir que serão os prótons H_{26} e H_{27} .

A partir do espectro de HSQC, realizou-se a atribuição dos prótons identificados aos

respetivos carbonos, e deste modo e com a utilização do espectro de HMBC, podemos correlacionar os restantes protões. Verifica-se que a correlação entre H-C através de HMBC é de $^3J_{\text{HC}}$. Por esta mesma correlação pode-se correlacionar H₂₅ com H₂₄, H₂₆, H₂₇ e H₂₈ e sendo possível assim definir quais os protões H₂₆ e H₂₇ em **5a** como sendo 7,11 e 7,69 ppm respetivamente e por consequência H₂₄ a 4,58 ppm, com uma correlação de $^2J_{\text{HC}}$ é possível identificar H₂₃ no multiplete a 3,91-3,88 ppm, juntamente com H₁₈, devido à sua semelhança em termos de estrutura, em **5b**, define-se H₂₄ como o multiplete a 4,48 – 4,41 ppm, e assim com a mesma correlação identifica-se H₂₆ a 7,10 ppm e H₂₇ correlaciona-se diretamente com H₂₆ verificado pelo espectro de COSY a 7,60 ppm, os protões do grupo metil do imidazol (H₂₈) no multiplete a 3,38 – 3,78 ppm correlacionam-se com H₂₅ e H₂₆. No composto **5c** pode-se caraterizar H₂₄ com integração de dois no multiplete a 4,53 – 4,48 ppm que se correlaciona com H₂₇ no multiplete a 7,63 – 7,60 ppm e com um $^2J_{\text{HC}}$ com o protão no multiplete a 3,82 – 3,77 ppm, que se pode definir como H₂₃ e tal como **5a**, H₁₈, o grupo metil do imidazol, H₂₈, encontra-se no mesmo multiplete (a sua integração é de 7) verificado pelo correlacionamento de H₂₅ e H₂₆ por HMBC. Em **5d** identifica-se H₂₄ no multiplete a 4,52 – 4,46 ppm com integração de dois e deste modo H₂₇ encontra-se no multiplete a 7,63 – 7,55 ppm e por correlação direta de H₂₇ através do espectro de COSY, identifica-se H₂₆ a 7,02 ppm, por correlação com H₂₅ e H₂₆ verifica-se um singlete de integração três a 3,85 ppm como o grupo metil do anel de imidazol, H₂₈.

Em todos os compostos, devido à proximidade do H₁₇ com o átomo de oxigénio, o que o torna mais desblindado, à sua semelhança com H₂₄, apenas diferindo da sua vizinhança em termos de átomos e pela análise conjunta com espectro de NOESY com correlação com H₁₅, pode-se identificar H₁₇ como os multipletos compreendidos entre 4,03 – 4,16 ppm.

No composto **5b** é possível correlacionar (COSY) H₁₈ com H₁₇ e H₂₃ com H₂₄, estes protões encontram-se no multiplete a 3,88 – 3,78 ppm, sendo que devido á suas relativas aproximações dos átomos de oxigénio e azoto, o H₂₃ encontra-se mais desblindado em relação a H₁₈. Em **5d** por correlação de $^2J_{\text{HC}}$ pelo espectro de HMBC, verifica-se que H₂₄ se correlaciona H₂₃ no multiplete a 3,84 – 3,78 ppm, neste mesmo multiplete é visível também correlação através do espectro de NOESY de H₁₇ com H₁₈.

Com uma integração de seis em todos os casos identificam-se os protões H₁₉, H₂₀ e

H₂₁ nos multipletos entre 3,52 e 3,69 ppm devido à sua similaridade, localização e proximidade dos átomos de oxigênio.

Em campo baixo, resta-nos um multipletto entre 3,64 e 3,75 ppm de integração dois que por exclusão de partes se identifica como H₂₂.

Quanto aos grupos substituintes, no caso de **5a**, pela intensidade e integração, os grupos metóxilo da cumarina e metilo do imidazol encontram-se no multipletto a 3,91-3,88 ppm, e no caso de **5c** os prótons CH₂ e CH₃ do substituinte dietilamina, identificam-se como quarteto e triplete respectivamente com constante de acoplamento de 7,1 Hz, assim H₂₉, quarteto a 3,36 ppm e H₃₀, triplete a 1,15 ppm.

Quanto aos restantes prótons da cumarina, em **5a**, sabe-se que os prótons inseridos no multipletto a 6,90-6,85 ppm, de integração 4, dois já identificados, os dois restantes correlacionam-se com o próton a 7,45 ppm, atribuindo este a H₅, e assim os prótons H₆ e H₈ encontram-se no multipletto, estando H₈ mais desblindado em relação a H₆. No composto **5b** só foi possível realizar a atribuição através da análise do espectro de NOESY pelo correlacionamento de H₄ com H₅ no multipletto a 7,53 – 7,39 ppm, através do espectro de HMBC identifica-se os restantes prótons devido à correlação de ³J_{HC} e sabendo que H₄ e H₅ se correlacionam com o C₉, existe também mais um próton no multipletto a 7,53 – 7,39 ppm que corresponde a H₇. Os prótons H₆ e H₈ são identificados no multipletto 7,29 – 7,21 ppm, podem ser visível um ligeiro dupletto e triplete que corresponde a H₈ e H₆ respectivamente. Em **5c**, os prótons H₅, H₆ e H₈, identificam-se devido à sua integração, multiplicidade e constantes de acoplamento, identifica-se desta forma H₅ como um dupletto com constante de acoplamento de 8,9 Hz a 7,24 ppm, H₆ como dupletto-dupletto com constante de acoplamento de 1,9 e 8,9 Hz a 6,53 ppm e resta por fim H₈ como dupletto com constante de acoplamento de 1,9 Hz a 6,44 ppm. No caso de **5d**, verifica-se a existência de um dupletto a 7,37 ppm com uma constante de acoplamento de 9 Hz que através do espectro de COSY se correlaciona com o dupletto-dupletto a 8,26 ppm, pode-se assim afirmar que os prótons em causa são H₈ e H₇ respectivamente, e H₇, além da constante de acoplamento de 9 Hz, possui uma constante de acoplamento mais pequena de 2,4 Hz (maior distância), que é equivalente à constante de acoplamento do próton a 8,4 ppm, deste modo identifica-se H₅. Assim resta um próton a 7,86 ppm que corresponde ao único próton em falta do anel da cumarina, H₄.

Pelo espectro de HMBC, realizou-se a identificação dos carbonos terciários, através das suas respectivas correlações, como o caso de C₉, que se correlaciona com H₄, H₅ e H₇, C₂ que se correlaciona com H₄ e H₁₁, C₁₃ por H₁₁ e H₁₅, por exemplo.

O espectro de NOESY permitiu confirmar algumas das atribuições efetuadas, como por exemplo o caso do H₄ se correlacionar com H₁₁, confirmando que H₁₁ encontra-se a campo mais alto em relação ao H₁₂.

2.2 Caracterização Fotofísica

2.2.1 Preâmbulo

As medidas foram realizadas em acetonitrilo para a obtenção dos espectros de absorção emissão e tempos de vida. Através destes foi possível obter os valores de máximo de absorção, λ_{max} , absortividade molar, ϵ , máximo de emissão, λ_{max} , rendimento quântico de fluorescência, ϕ_f , tempo de vida, τ_f , e rendimento quântico de reacção, ϕ_r .

2.2.2 Resultados

2.2.2.1 Brometo de (E)-3-(2-(2-(2-(2-(4-(2-(7-metoxi-2-oxo-2H-cromen-3-il) vinil) fenoxi) etoxi) etoxi) etoxi) etil)-1-metil-imidazólio (5a)

Pelo gráfico da Fig 2.5 observa-se que **5a**, absorve na gama do ultravioleta e emite no visível, na região do azul, o qual foi verificado quando a amostra do composto em solução foi exposta à luz de 366 nm.

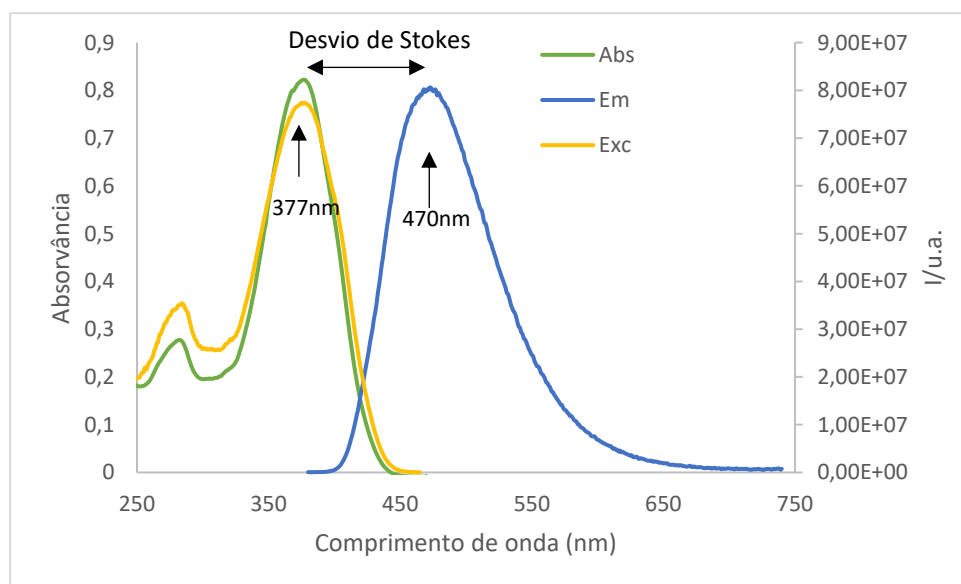


Figura 2.5- Gráfico de absorção, emissão e excitação do composto **5a**, $2,05 \times 10^{-5} M$, em acetonitrilo, $\lambda_{\text{exc}} - 377 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{em}} - 470 \text{ nm}$

2.2.2.2 Brometo de (E)-1-metil-3-(2-(2-(2-(4-(2-(2-oxo-2H-cromen-3-il) vinil) fenoxi) etoxi) etoxi) etil)-1H-imidazólio (5b)

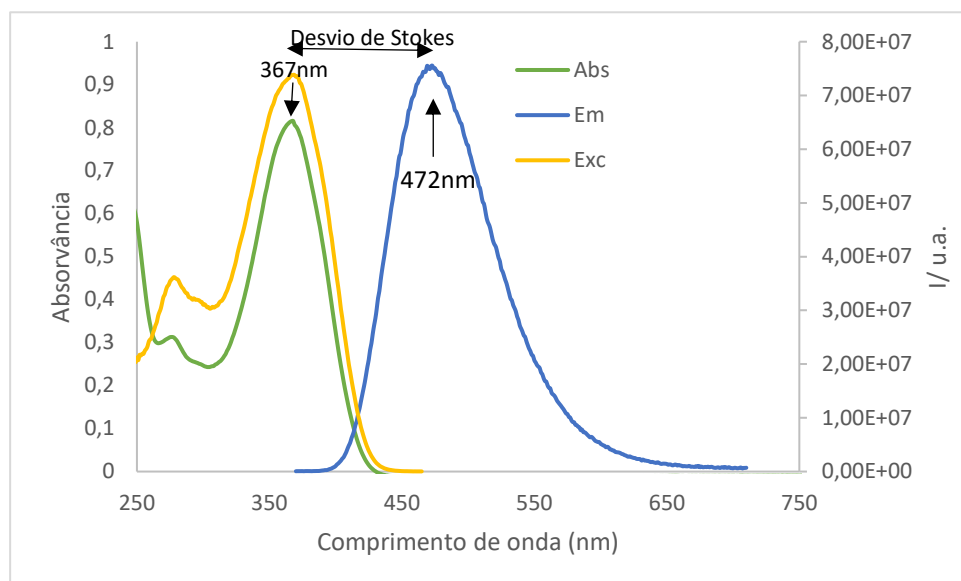


Figura 2.6 - Gráfico de absorção, emissão e excitação do composto **5b**, $3,41 \times 10^{-5} M$, em acetonitrilo, λ_{exc} -367 nm e λ_{em} -472 nm

Tal como **5a**, **5b** Fig 2.6, absorve e emite nas mesmas regiões, mas a intensidade quando observado em solução à lâmpada de 366 nm é menor.

2.2.2.3 Brometo de (E)-3-(2-(2-(2-(4-(2-(7-(dietilamino)-2-oxo-2H-cromen-3-il)vinil) fenoxi) etoxi) etoxi) etoxi) etil)-1-metil-1H-imidazólio (5c)

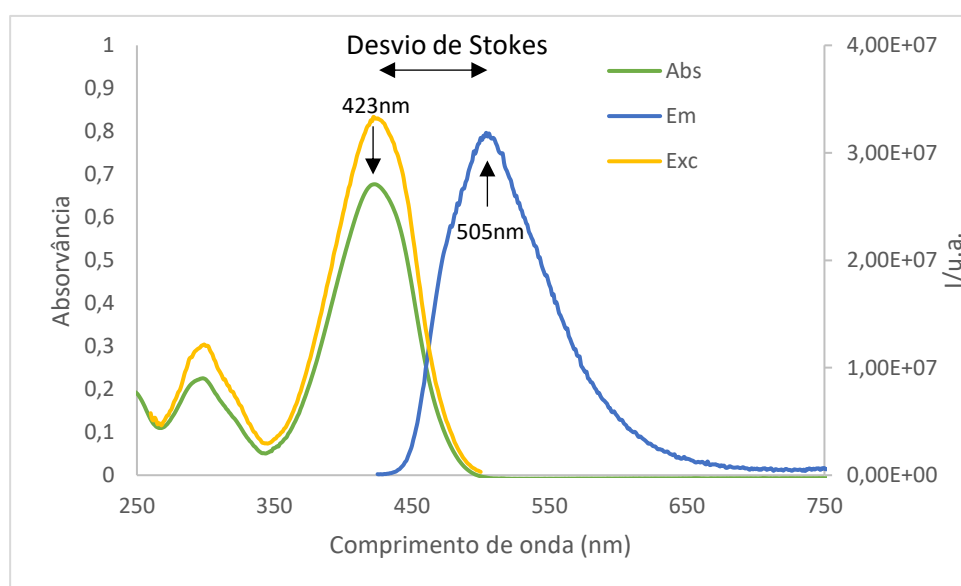


Figura 2.7 - Gráfico de absorção, emissão e excitação do composto **5c**, $2,04 \times 10^{-5} M$, em acetonitrilo, λ_{exc} -423 nm e λ_{em} -505 nm

Pelos espectros de absorção e emissão Fig 2.7, verifica-se que **5c** absorve no comprimento de onda do visível na gama de cor violeta e emite no visível na região do ciano (azul/verde), o que foi verificado quando em solução em lâmpada de 366 nm. Este é o único composto dos sintetizados que absorve no visível.

Entretanto pôde-se realizar alguns estudos deste composto protonado, desde espectro de absorção, emissão e fluorescência.

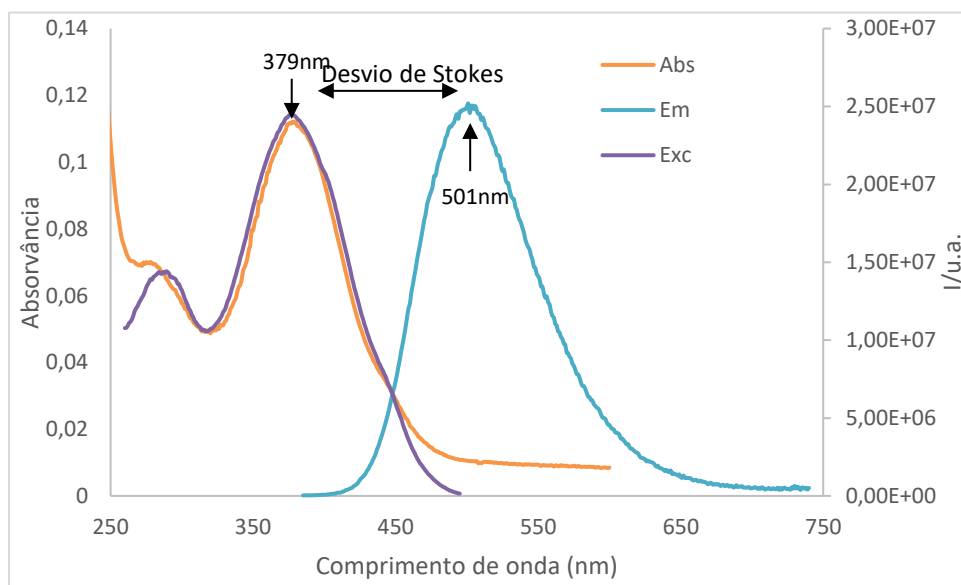


Figura 2.8 - Gráfico de absorção, emissão e excitação do composto **5c** protonado, $2,19 \times 10^{-5} M$, em acetonitrilo, λ_{exc} -379 nm e λ_{em} -501 nm

No caso de **5c** protonado, este já absorve no comprimento de onda de ultravioleta e emite no comprimento de onda do visível, na região do azul. Visivelmente **5c** protonado apresenta menor intensidade de fluorescência, tornando-se uma solução pálida, mas apesar disso com um bom rendimento de fluorescência. Em comparação com os dados tabelados para **5c**, o facto deste composto se encontrar protonado, desvia todos os espectros para a região azul, indicando menor transferência de carga intramolecular.

2.2.2.4 Brometo de (E)-1-metil-3-(2-(2-(2-(2-(4-(2-(6-nitro-2-oxo-2H-cromen-3-il)vinil)fenoxi) etoxi) etoxi) etoxi) etil)-1H-imidazólio (5d)

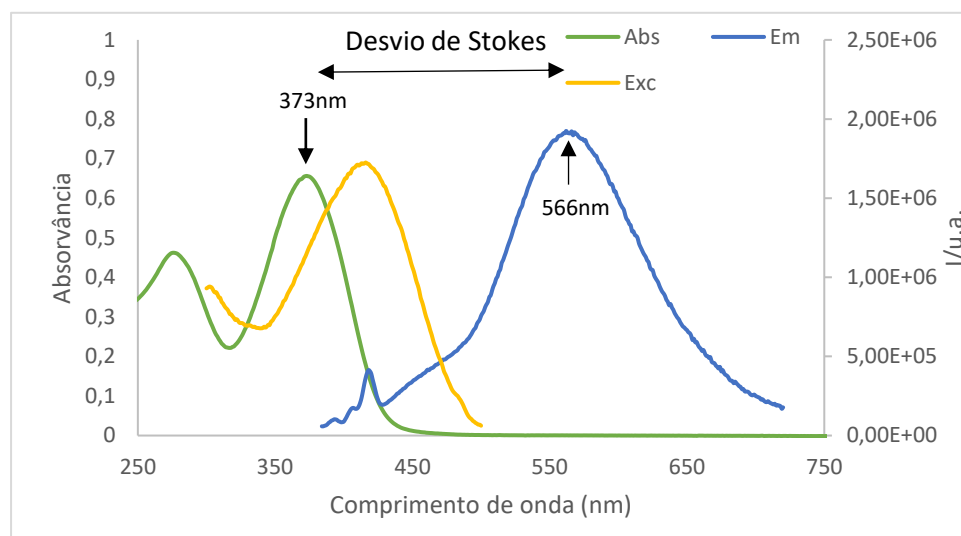


Figura 2.9 - Gráfico de absorção, emissão e excitação do composto **5d**, $3,1 \times 10^{-5} M$, em acetonitrilo, λ_{exc} -373 nm e λ_{em} -566 nm

Como o grupo substituinte de **5d** além de atrator de elétrons se encontra numa posição que não é favorável para a transferência eletrônica intramolecular, este apresenta uma fluorescência muito baixa em solução, verifica-se que absorve no ultravioleta e emite no visível na região do amarelo, mas este só é comprovado no seu estado sólido, em que possui um amarelo intenso.

Na tabela 2.6, encontram-se os valores obtidos através dos espectros de absorção e emissão. Os valores de rendimento quântico de reação, encontram-se discutidos na secção da reatividade fotoquímica.

Tabela 2.6 Valores espectroscópicos para os LI sintetizados

| Composto | Absorção | | Emissão | | | Desvio de Stokes (cm^{-1}) | Fotoreatividade ϕ_r |
|----------|----------------------|---------------------------------|----------------------|----------|-------------|--------------------------------|--------------------------|
| | λ_{max} (nm) | ϵ ($M^{-1}.cm^{-1}$) | λ_{max} (nm) | ϕ_f | τ (ns) | | |
| 5a | 377 | 33786 | 470 | 0,496 | 2,46 | 5248,60 | 0,04 |
| 5b | 367 | 24033 | 472 | 0,487 | 2,47 | 6061,52 | 0,54 |
| 5c | 423 | 30999 | 505 | 0,446 | - | 3838,68 | - |
| 5d | 373 | 28239 | 566 | 0,002 | - | 9141,81 | - |
| 5c(H) | 379 | - | 501 | 0,252 | - | 6425,14 | - |

2.2.3 Discussão

Através dos valores máximos de absorção apresentados na tabela 6, verifica-se que o facto da existência de grupos doadores de eletrões influencia os valores obtidos. Quanto maior a capacidade de doação de eletrões, maior o desvio para o vermelho, no caso da substituição pelo grupo NEt_2 na posição 7, composto **5c**, como demonstrado pela comparação com a substituição 7-OMe composto **5a** e com o composto **5b**. Em relação aos valores de absorvidade molar, encontram-se todos na mesma ordem de grandeza, entre $30000 \pm 5000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, encontrando-se estes valores de acordo com outras estruturas semelhantes apresentadas por Gordo et al ⁽⁴⁵⁾.

Pelos valores de máximos de emissão, que seguem de acordo com os valores máximos de absorção, à exceção de **5b** que tem um comportamento de maior desvio para o vermelho em relação a **5a**, como se pode verificar pelos desvios de Stokes, estes são todos semelhantes entre (80-100 nm), também com a exceção de **5d** que é superior a 200 nm, que mostra que o estado excitado é mais distorcido em relação ao estado fundamental, este caso permite separar facilmente ambos os espectros (absorção e emissão). Por observação dos gráficos dos vários compostos, verifica-se a todos compostos com exceção de **5d** que o espectro de excitação é sobreponível ao espectro de absorção, confirmando-se que não existem contaminações ou produtos secundários.

Em todos os compostos, à exceção de **5c** protonado e **5d**, se verifica fluorescência quando observados sob lâmpada ultravioleta de 366 nm. Quanto aos rendimentos quânticos de fluorescência verifica-se que todos à exceção de **5d** apresentam elevados valores de rendimentos quânticos fluorescência na ordem dos 40-50%. Em relação a **5d**, este não apresenta fluorescência devido a possuir um grupo atrator de eletrões na posição 6, posição esta que leva a uma diminuição do rendimento quântico de fluorescência como referido em estudos anteriores em cumarinas com este substituinte ⁽⁴⁵⁾. No trabalho desenvolvido por Gordo et al ⁽⁴⁵⁾, também foram apresentados valores para rendimentos quânticos de fluorescência, para estirilcumarina, substituídas na posição 7 (-OMe e $-\text{NEt}_2$), que rondam entre 60-80%.

Apenas se mediram tempos de vida para os compostos **5a** e **5b** (Fig. 2.10), tentou-se adquirir para **5d**, mas uma vez que este composto não emitia fluorescência, também não eram detetados valores no fotomultiplicador, quanto ao composto **5c** não foi

avaliado uma vez que pelo espectro de RMN o composto não se encontrava puro. Pode-se apenas concluir que os valores para os tempos de vida obtidos se encontram na ordem de grandeza deste tipo de compostos, como demonstrado por Gordo et al ⁽⁴⁵⁾.

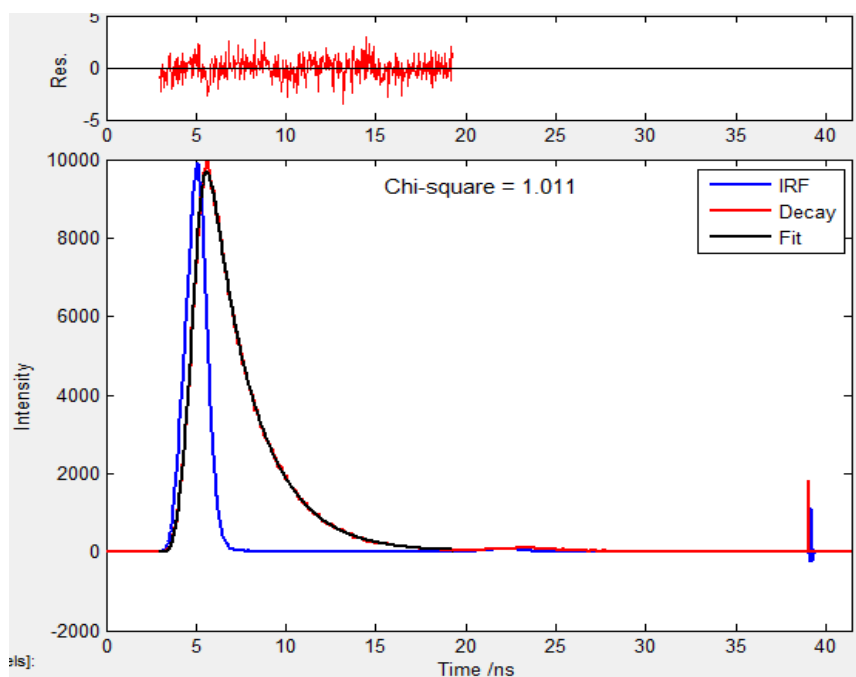


Figura 2.10 – Decaimento de **5b**, Abs – 0,1, em acetonitrilo

2.3 Reatividade fotoquímica

2.3.1 Preâmbulo

Neste capítulo será abordado a fotoreatividade dos compostos **5**. As soluções foram preparadas em acetonitrilo para os espectros de absorção e para os espectros de RMN, clorofórmio deuterado. Foram realizados espectros de ESI-MS para apoio na elucidação de novos compostos gerados.

2.3.2 Discussão

Na secção anterior, foram obtidos valores para os rendimentos quânticos de reação, apenas foram obtidos para **5a** e **5b**, uma vez que os restantes não apresentavam reatividade fotoquímica. Por análise da tabela 6 verifica-se que o composto **5b** é consideravelmente mais reativo, apresentando um rendimento quântico de reação mais de dez vezes superior em relação a **5a**.

2.3.2.1 Brometo de (E)-3-(2-(2-(2-(2-(4-(2-(7-metoxi-2-oxo-2H-cromen-3-il) vinil) fenoxi) etoxi) etoxi) etoxi) etil)-1-metil-imidazólio (**5a**)

De modo a verificar se **5a** possuía atividade fotoquímica, procedeu-se à sua irradiação a 377 nm e acompanhou-se realizando espectros de absorção, Fig. 2.11 e RMN, Fig.2.12.

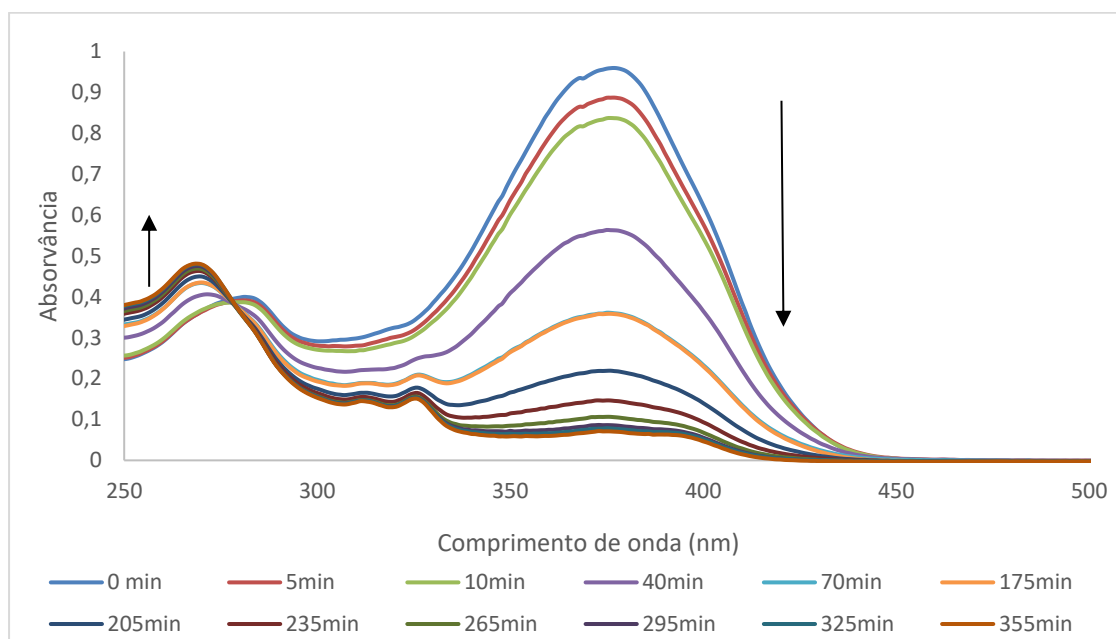


Figura 2.11 – Valores de absorvância para **5a** quando irradiado ao longo do tempo num tempo máximo de 355min, $2,04 \times 10^{-5} M$, em acetonitrilo, $\lambda_{irr} = 377 \text{ nm}$

Através do espectro de absorção, observa-se a diminuição da absorvância a 377 nm e um aumento ligeiro a 269 nm, com um ponto isobéstico bem definido a 277 nm, indicando que não existem intermediários na reação. Verifica-se que a partir do minuto 295 mal se observam alterações, podendo dizer-se que a reação terminou ou atingiu o estado fotoestacionário.

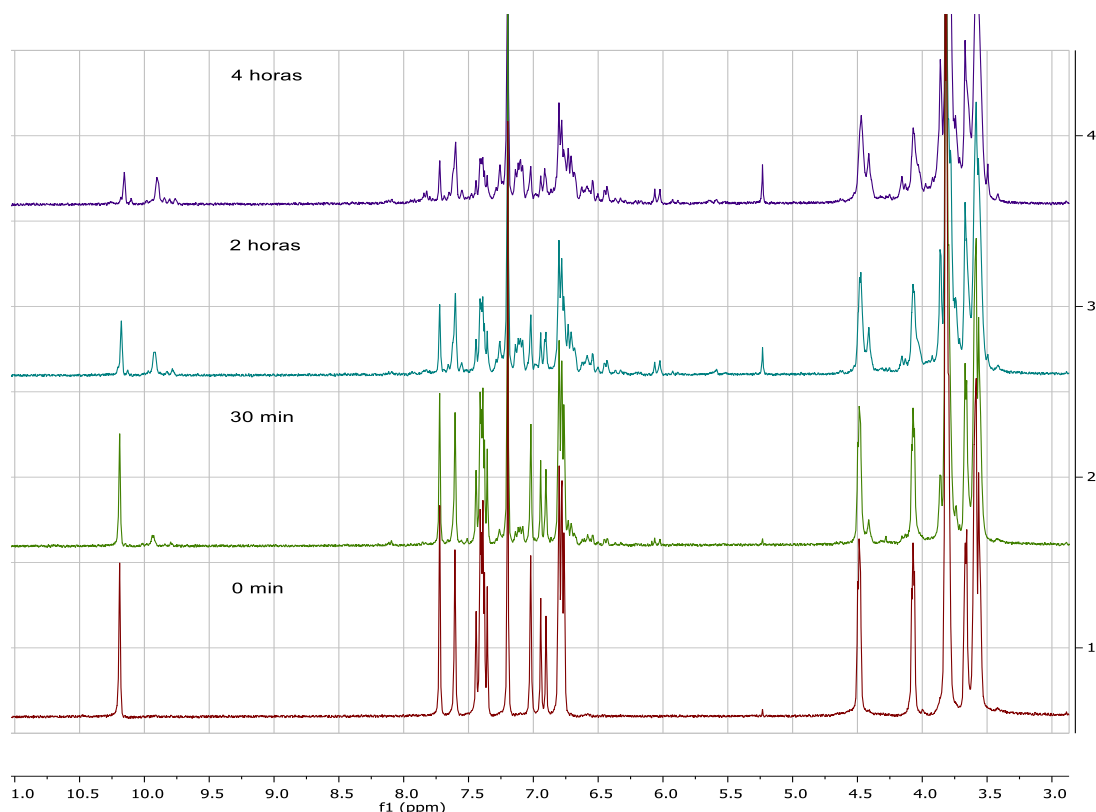


Figura 2.12 – Espetros de RMN do composto **5a** quando irradiado ao longo do tempo, $9,7 \times 10^{-3} \text{M}$, clorofórmio deuterado, $\lambda_{\text{irr}} = 377 \text{ nm}$

Pelo espectro de RMN é possível verificar que com o aumento do tempo de irradiação, o composto original é consumido, dando origem a novas estruturas, a análise da região à volta dos 10 ppm, correspondente ao pico do próton do imidazólio, mostra que se forma um composto largamente maioritário na escala de 1:1 que pode corresponder à formação de dímero. É possível verificar que o sinal correspondente à dupla ligação *E* desaparece e não há a formação de sinais a campo alto típicos da formação de um ciclobutadieno, pois neste caso a dimerização não envolve apenas a dupla ligação como também é visível o desaparecimento do próton H_4 , correspondente à dupla da cumarina, deste modo a dimerização envolve as duas duplas. As hipóteses podem ser duas como demonstra a Fig.2.13.

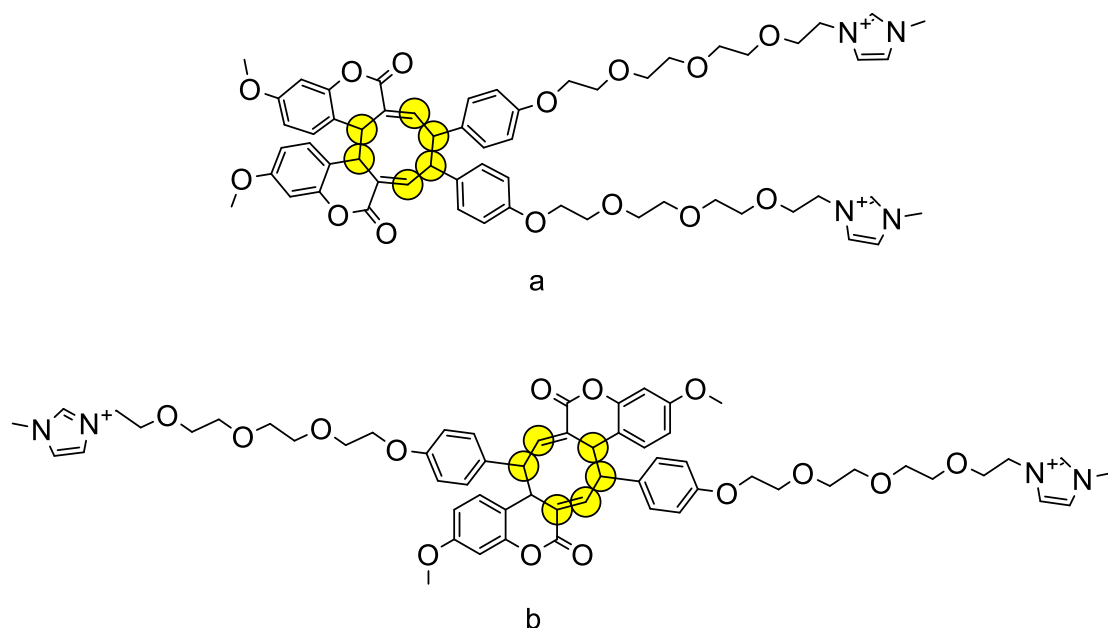


Figura 2.13 – Possíveis isômeros formados. a) conformação topo-topo. b) conformação topo-cauda, a amarelo, os prótons envolvidos na cicloadição que apresentam novos sinais no espectro de RMN.

O RMN é compatível com qualquer dos isômeros, pois é de esperar sinais semelhantes para as duas estruturas, dos novos prótons gerados, é esperado a formação de dois dupletos, um a campo baixo, e o outro alifático a campo alto, e um singlete alifático, como é possível verificar pelo espectro de RMN, um duplete a 6,04 ppm que através de espectro de COSY se correlaciona com um outro duplete a 6,70 ppm. Qual dos isômeros formados é difícil de prever por RMN, pois os sinais dependem dos ângulos da conformação do ciclooctadieno.

Pela análise dos espectros de ESI-MS (Fig.2.14), verifica-se que este é compatível com o espectro de RMN na caracterização do dímero formado.

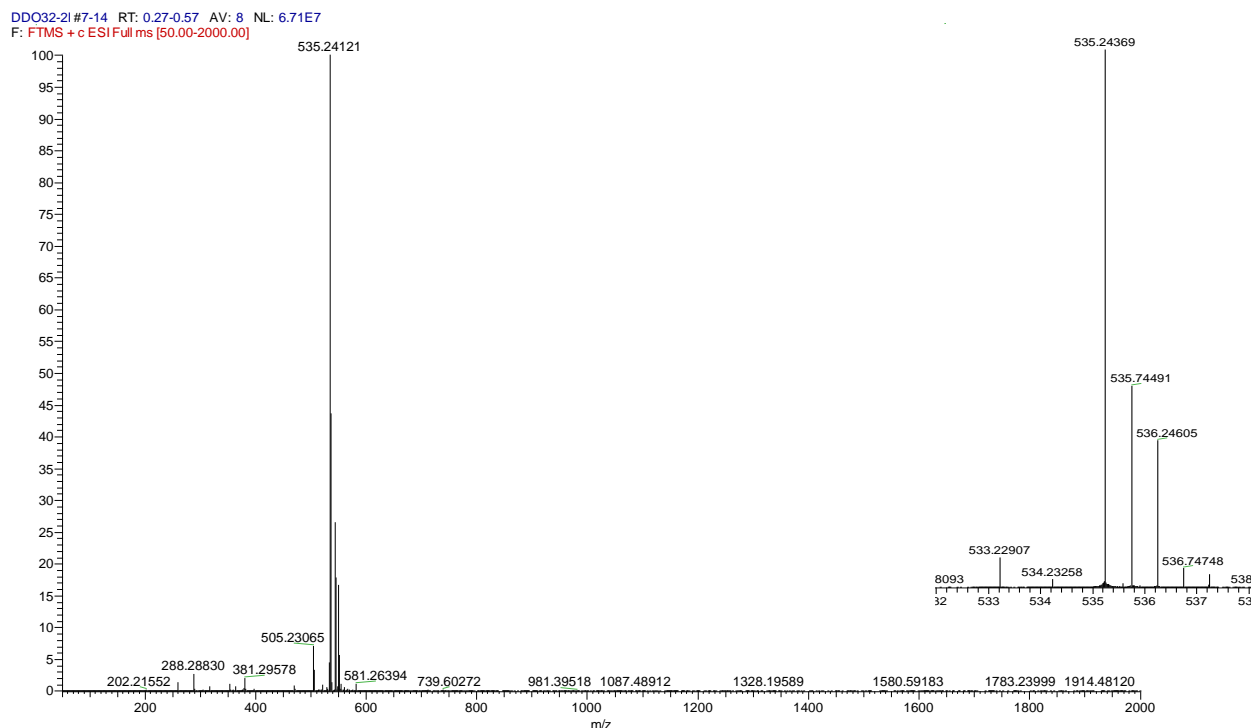


Figura 2.14 – Espectro ESI-MS de **5a** irradiado, com ampliação do sinal a 535.

Verifica-se que **5a** quando é irradiado forma dímero através da visualização do sinal m/z $[M^{2+}] = 535,24$ e que o desvio visível é de +0,5, enquanto que no composto **5a**, monómero, o desvio é de +1. A percentagem de dímero formado é de 57,5%, existindo ainda 42,5% de monómero.

Para a confirmar a formação do dímero e qual deles se tenha formado estrutura a ou b, verifica-se através do espectro de ms^2 , a presença do fragmento com o sinal $m/z = 347$, que corresponde à Fig.2.15, sugerindo o dímero a, (Fig.2.13).

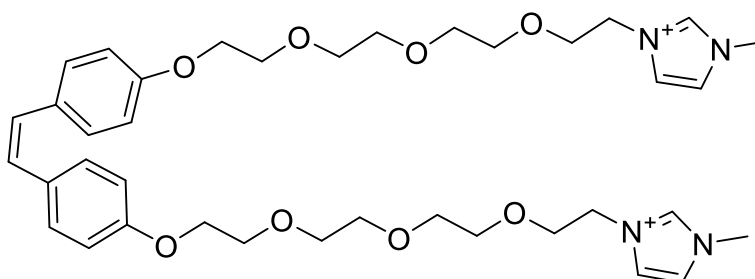


Figura 2.15 – Fragmento $m/z = 347$ detetável pelo espectro ms^2 em ESI-MS

De modo a verificar se esta reação não aconteceria devido a fatores como solventes

ou oxigênio no ar, efetuou-se a mesma irradiação mas desarejado (sob atmosfera de argon) e em estado sólido e pelos espectros de ^1H -RMN (Fig.2.16), verifica-se estes fatores não influenciam a reação.

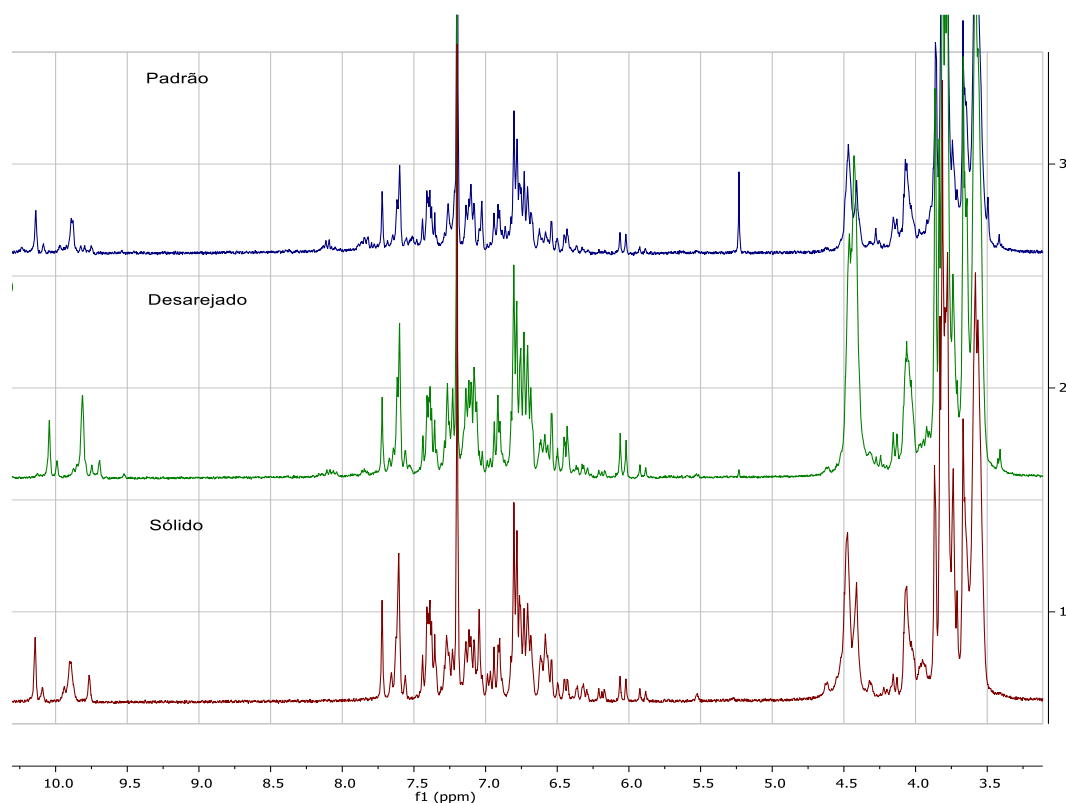


Figura 2.16 – Espectros de RMN, em diferentes condições de **5a** com o mesmo tempo de irradiação, em clorofórmio deuterado, $\lambda_{irr} = 377 \text{ nm}$

De modo a verificar se o processo seria reversível ou não, irradiamos **5a** ao comprimento de onda, onde este apresentou aumento da absorvância, a 269 nm (Fig 2.11). Como possível verificar pela Fig. 2.17, a reação não é reversível.

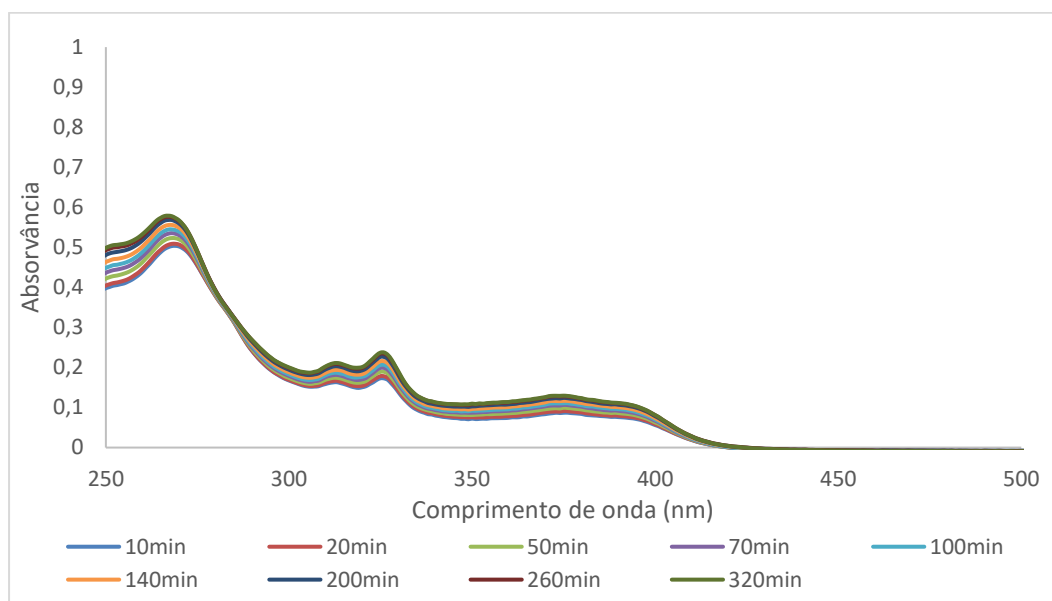


Figura 2.17 – Irradiação de **5a** ao longo do tempo, de $2,04 \times 10^{-5} M$ num tempo máximo de 320min, em acetonitrilo, $\lambda_{irr} = 269 \text{ nm}$

Enquanto se aguardavam os resultados dos espectros de ESI-MS, optou-se por estudar o precursor, neste sentido utilizou-se o (*E*)-7-metoxi-3-(4-(metoximetoxi)estiril)-2H-cromen-2-ona (**3a**). Uma vez que o líquido iónico **5a**, que tem por base na sua preparação este composto, apresenta fotoquímica, optou-se por fazer uma análise deste na expectativa de descobrir qual ou quais os produtos a serem formados.

Inicialmente realizou-se um espectro de absorção a fim de determinar qual o comprimento de onda que corresponde o máximo de absorvância e deste modo irradiar nesse mesmo comprimento de onda.

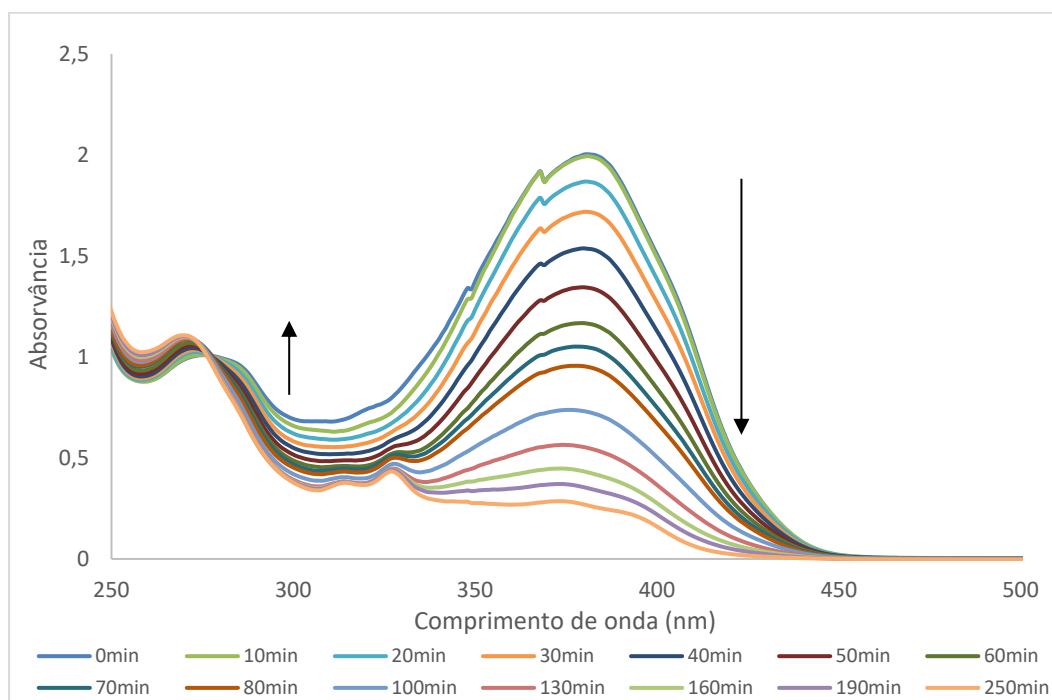


Figura 2.18 – Irradiação ao longo do tempo de **3a** num tempo máximo de 250 min, $3,4 \times 10^{-5} M$, em acetonitrilo, $\lambda_{irr} = 383 \text{ nm}$

Pelo gráfico apresentado, Fig.2.18, verifica-se que irradiando a 383 nm, o valor de absorvância nesse comprimento de onda diminui e aumenta no comprimento de onda a 271 nm, com um ponto isobéptico a 277 nm, confirmando que não existem intermediários na reação. A reação foto-estacionou a cerca de 250 min, a partir do qual não se verificaram mais alterações.

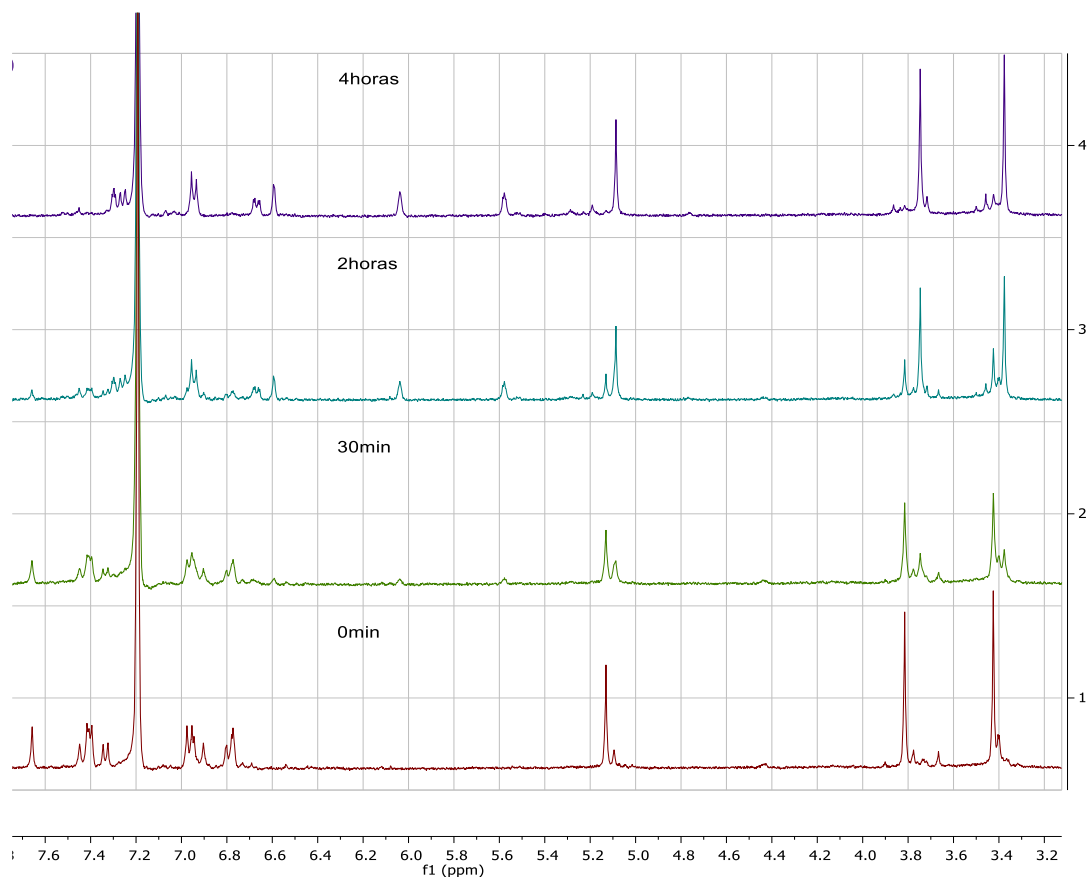


Figura 2.19 – Espectro de RMN ao longo do tempo de **3a** irradiado, $2,25 \times 10^{-3} M$, clorofórmio deuterado, $\lambda_{irr} = 383 \text{ nm}$

A fim de determinar qual ou quais os produtos de reação, ao longo da irradiação de **3a**, procedeu-se à realização de espectros de RMN, como demonstra a Fig.2.19, em que se observa o desaparecimento de alguns prótons e o aparecimento de novos sinais a 5,58, 6,03 e 7,30 ppm, o que nos indica a formação de uma nova estrutura. É possível verificar que os prótons H_4 , H_{11} e H_{12} , desaparecem e todos os restantes mantêm-se apenas se deslocam ligeiramente para campo mais alto. Todas estas afirmações são confirmadas através dos espectros de COSY, HMBC, HSQC e NOESY, mas não sendo ainda possível descortinar a molécula integralmente. Pelos resultados obtidos de ESI-MS, Fig. 2.20 e 2.21, ainda não foi possível tirar conclusões.

DDOB-I #171-184 RT: 4.67-5.25 AV: 14 NL: 4.68E6
F: FTMS + c ESI Full ms [50.00-2000.00]

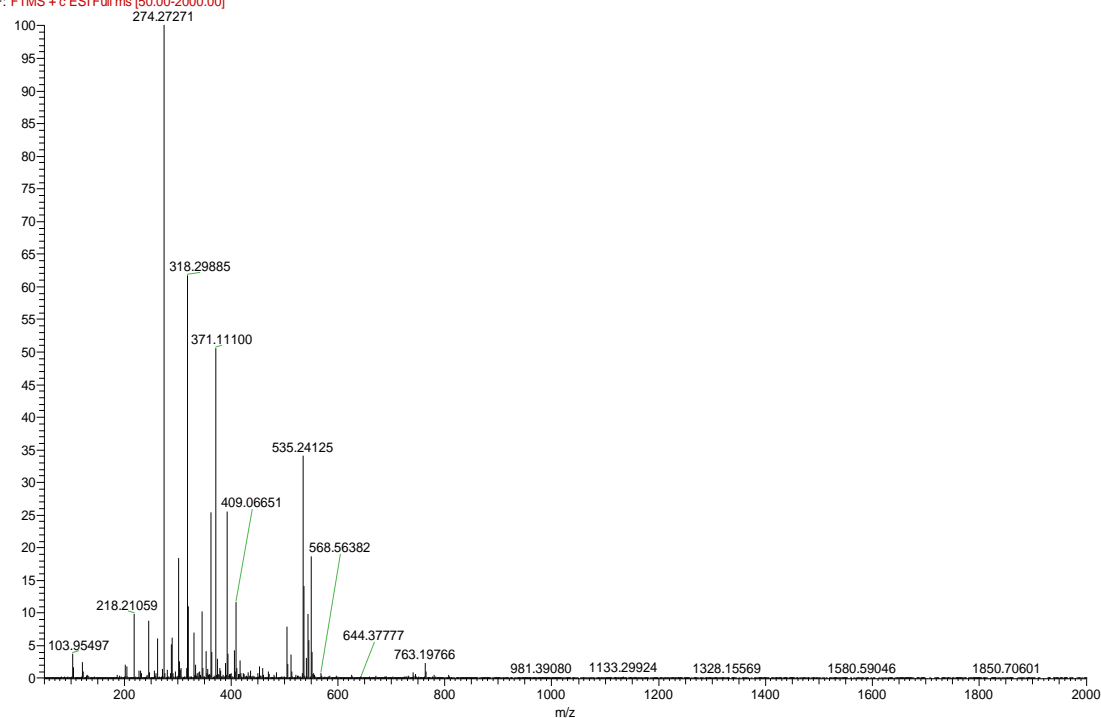


Figura 2.20- Dados obtidos por ESI-MS positivo para **3a** irradiado

DDOB-I #80-95 RT: 2.98-3.22 AV: 16 NL: 2.43E6
F: FTMS - c ESI Full ms [50.00-2000.00]

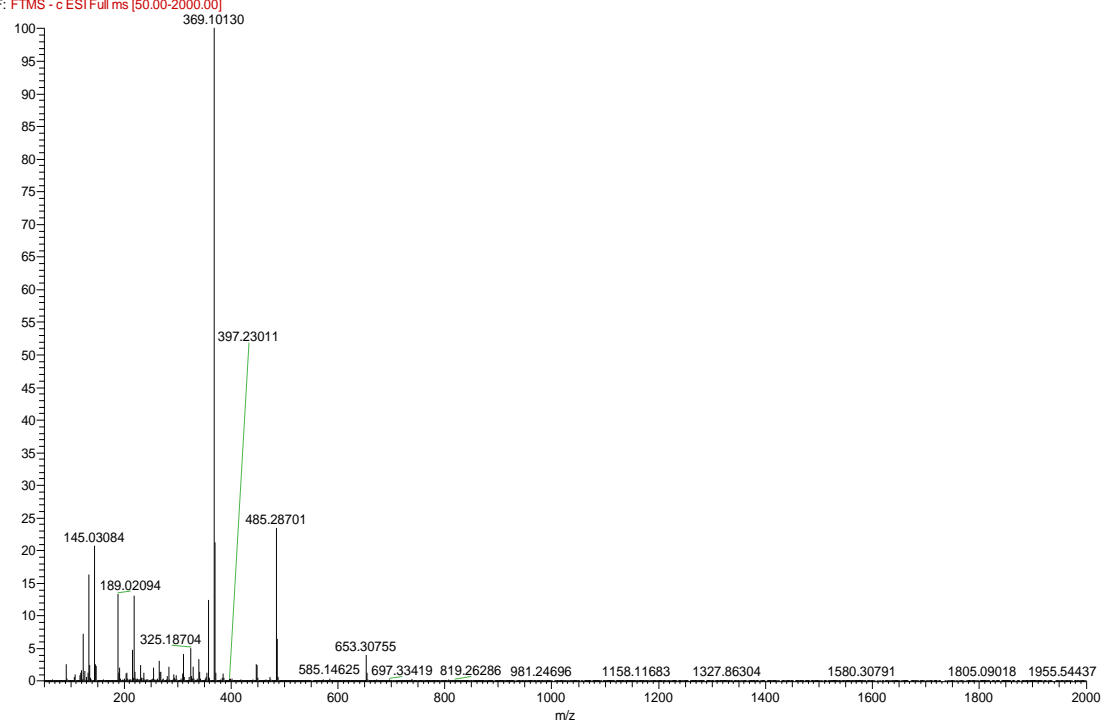


Figura 2.21 – Dados obtidos por ESI-MS negativo para **3a** irradiado

2.3.2.2 Brometo de (E)-1-metil-3-(2-(2-(2-(2-(4-(2-(2-oxo-2H-cromen-3-il) vinil) fenoxi) etoxi) etoxi) etil)-1H-imidazólio (5b)

De modo a estudar a reatividade do composto (fotoquímica), irradiou-se no comprimento de onda de maior absorvância. Pelo gráfico, Fig. 2.22, observa-se que este reage quando irradiado, sendo visível que no comprimento de onda a 367 nm, o valor de absorvância diminui e aumenta a 247 nm com um ponto isobéstico bem definido a 283 nm, indicando que não há intermediários da reação.

Devido à falta de tempo não se estudou este composto tal como o anterior, mas é claramente visível que é um bom candidato a merecer mais estudos.

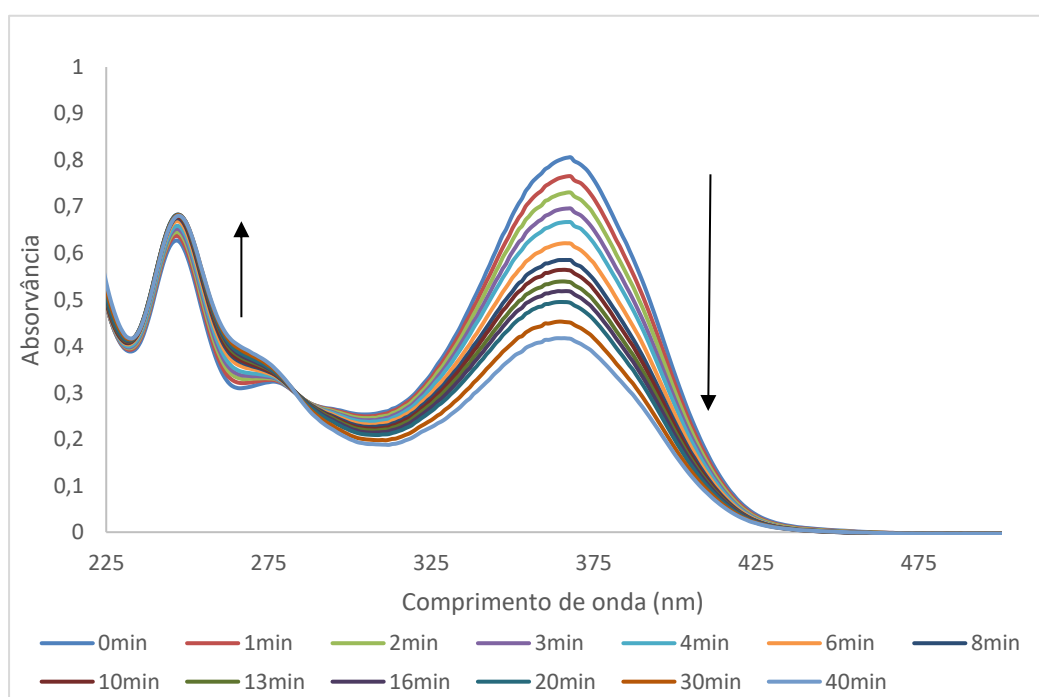


Figura 2.22 - Irradiação ao longo do tempo de **5b**, $3,41 \times 10^{-5} M$, em acetonitrilo, $\lambda_{irr} = 363 \text{ nm}$

2.3.2.3 Brometo de (E)-3-(2-(2-(2-(2-(4-(2-(7-(dietilamino)-2-oxo-2H-cromen-3-il)vinil) fenoxi) etoxi) etoxi) etoxi) etil)-1-metil-1H-imidazólio (5c)

Para estudar a possível fotoquímica deste composto, irradiou-se no comprimento de onda de maior absorvância, 423 nm, como confirmado pelo gráfico seguinte, Fig. 2.23, não se verificou qualquer alteração ao longo do tempo.

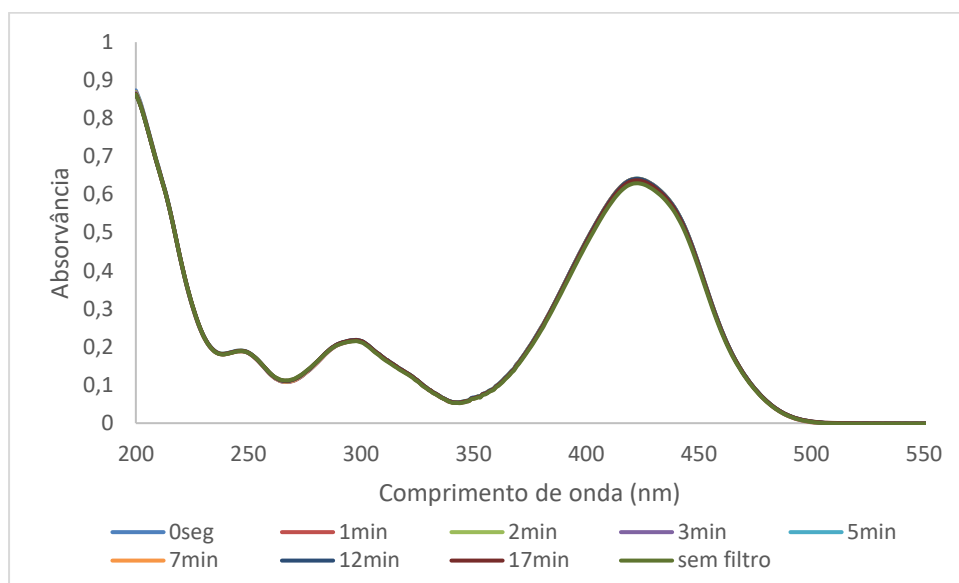


Figura 2.23 - Irradiação ao longo do tempo de **5c**, $2,0 \times 10^{-5} M$, em acetonitrilo, $\lambda_{irr} = 423 \text{ nm}$

Foi tentada ainda a irradiação em estados de maior energia (300 nm) não se verificando qualquer alteração, o que nos sugere que este composto não apresenta fotoquímica, mesmo irradiando o composto sem qualquer filtro.

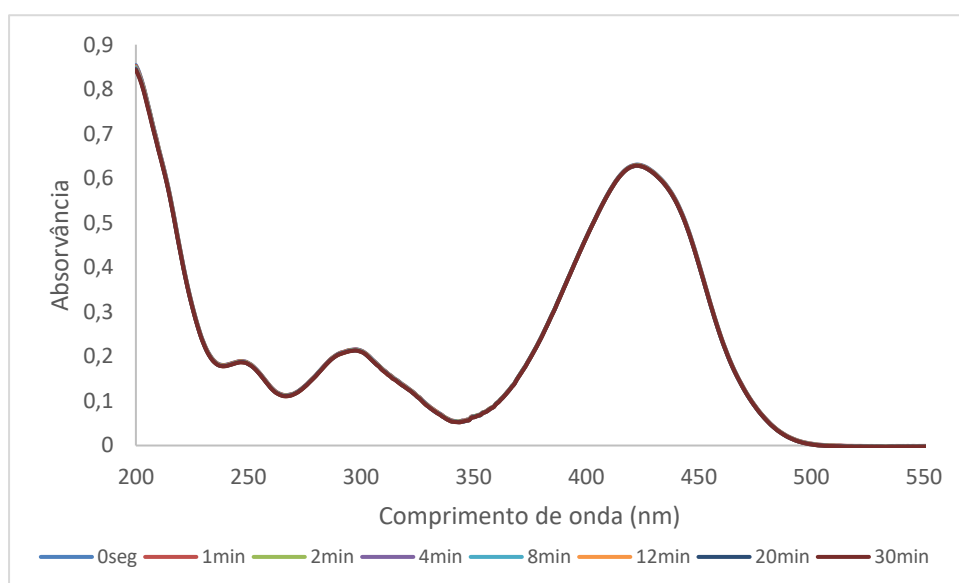


Figura 2.24 - Irradiação ao longo do tempo de **5c**, $2,04 \times 10^{-5} M$, em acetonitrilo, $\lambda_{irr} = 300 \text{ nm}$

Como este composto possui o grupo protonável dietilamina, preparou-se uma solução do composto, e realizaram-se titulações seguidas através de espectro de absorção Fig. 2.25, com uma solução de acetonitrilo com ácido trifluoracético (concentração $< 0,001 M$), até não se verificarem mais alterações significativas. Como se pode verificar

pelo gráfico seguinte, foram necessários, até não ocorrerem mais alterações, cerca de 150 μL de solução de ácido trifluoroacético. Das alterações é de salientar, a deslocação do pico de absorção máxima para um comprimento de onda mais baixo e com menor intensidade (379 nm), pelo aspeto visual, verificou-se que a cada adição de solução de ácido, a solução de composto ia perdendo gradualmente cor e fluorescência, passando de um amarelo fluorescente vivo, para um amarelo quase sem fluorescência e pálido. Verifica-se um ponto isobéstico bem definido a 395 nm, indicando não existir intermediários na protonação do composto.

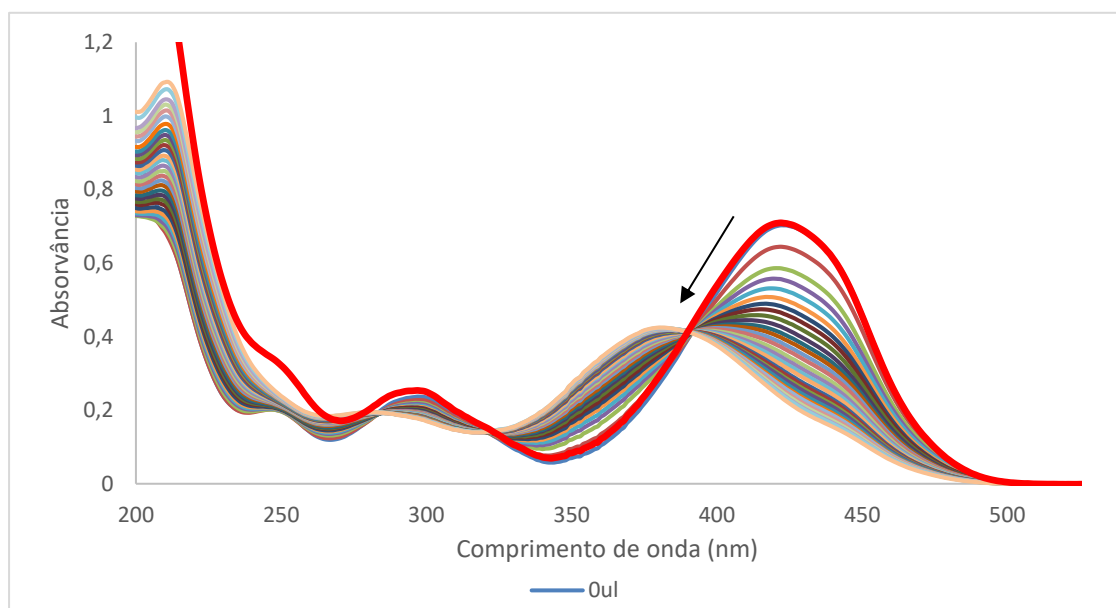


Figura 2.25 – Valores de absorvância no decorrer da titulação com ácido Trifluoroacético de **5c**, $2,19 \times 10^{-5} \text{M}$, em acetonitrilo, os espectros apresentados encontram-se corrigidos para o valor da diluição

De modo a determinar se a protonação seria reversível ou irreversível, foi necessário preparar uma solução de uma base forte de modo a desprotonar o composto, para tal preparou-se uma solução de 1mL de acetonitrilo com uma gota trietilamina (puro), e adicionou-se uma gota apenas desta solução à solução protonada do composto e como se pode verificar pelo gráfico, pela linha vermelha que representa a adição da solução de base à solução do composto, a protonação é reversível, podendo recuperar o composto de partida, também foi possível verificar visualmente, pois a solução recuperou o amarelo vivo fluorescente.

Entretanto optou-se por verificar se o **5c** protonado apresentaria fotoquímica. Deste modo realizaram vários espectros de absorção ao longo do tempo de irradiação no comprimento máximo de absorvância (379 nm), Fig.2.26.

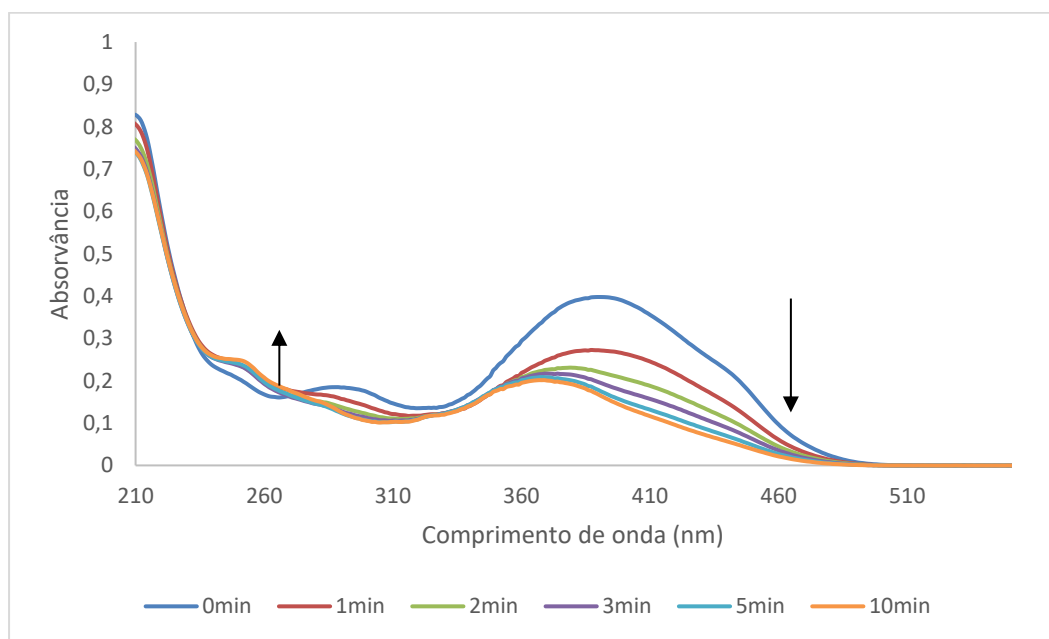


Figura 2.26 - Irradiação ao longo do tempo de **5c** protonado num tempo máximo de 15 min, concentração. na gama de $10^{-5}M$, em acetonitrilo, $\lambda_{irr} = 379\text{ nm}$

Como se pode verificar pelo gráfico, **5c** protonado, apresenta fotoquímica, sendo elegível para a realização de mais estudos, pois além da diminuição do valor de absorvância como se observa na Fig 2.26 também se desloca no sentido de menor comprimento de onda, e observa-se um ligeiro aumento do valor de absorvância no comprimento de onda a 254 nm.

Para este composto, **5c** protonado, após irradiação, sugeriu-se a realização do estudo por ESI-MS, Fig. 2.27 e 2.28, o qual comprovou a formação de dímero Fig. 2.29, pelas mesmas razões que **5a**, através da visualização do sinal m/z $[M^{2+}] = 576,30$ e que o desvio visível é de +0,5, enquanto que no composto **5c**, monómero, o desvio é de +1, mas neste caso não foi possível determinar qual dos dois originou, devido à ausência de sinais que comprovem qual a geometria.

DDO39H #127-138 RT: 2.36-2.83 AV: 12 NL: 2.08E7
F: FTMS + c ESI Full ms [300.00-700.00]

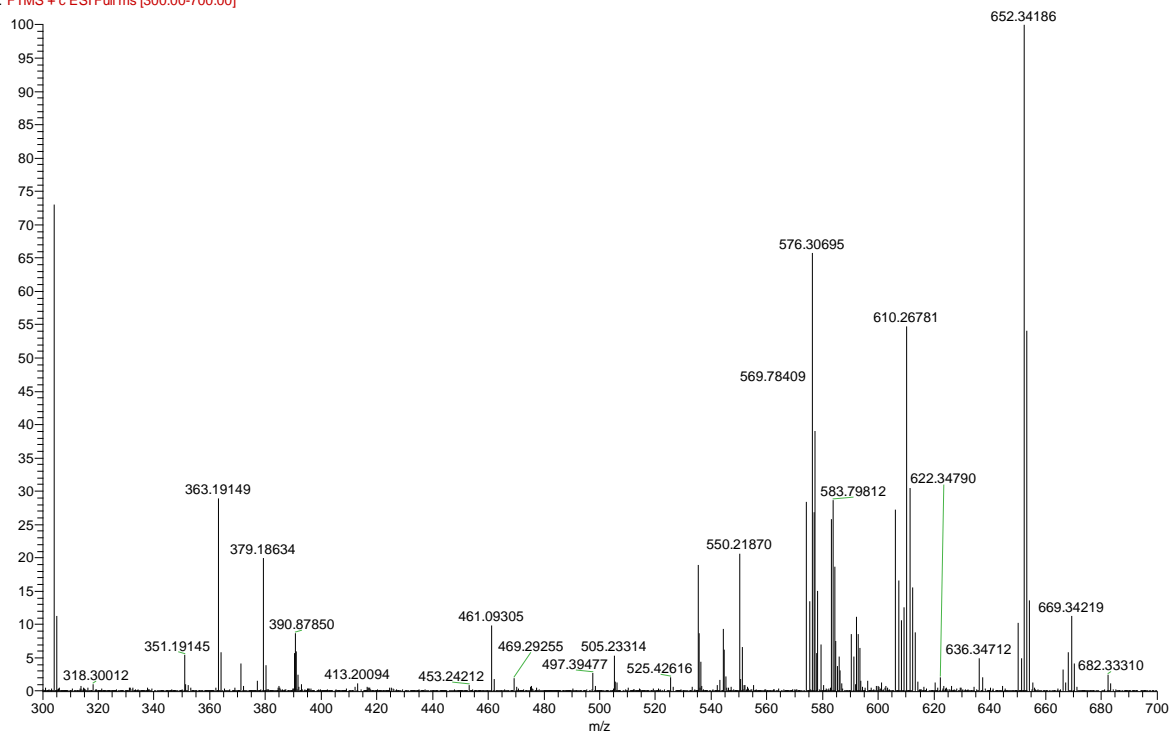


Figura 2.27 - Dados obtidos por ESI-MS positivo para **5c** protonado irradiado

DDO39H #179-184 RT: 4.28-4.37 AV: 6 NL: 1.04E6
F: FTMS + c ESI Full ms2 576.30@cid35.00 [155.00-600.00]

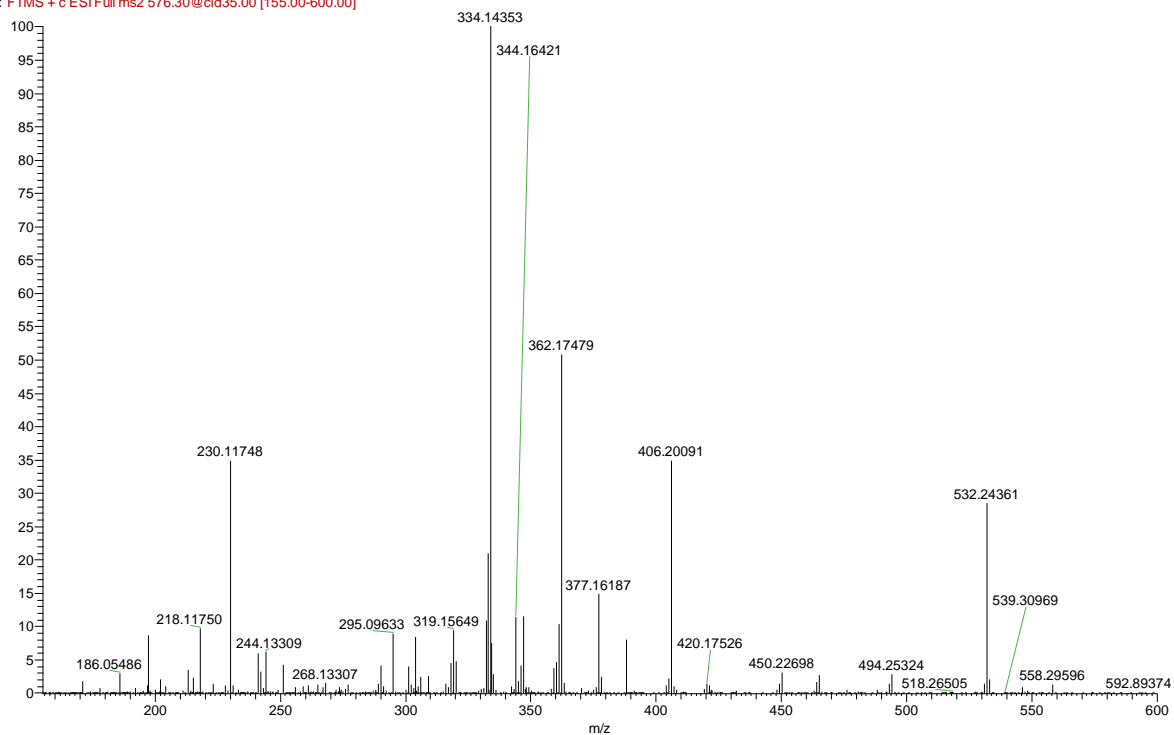


Figura 2.28 - Dados obtidos por ESI-MS para a fragmentação do sinal a 576,30, para **5c** protonado irradiado

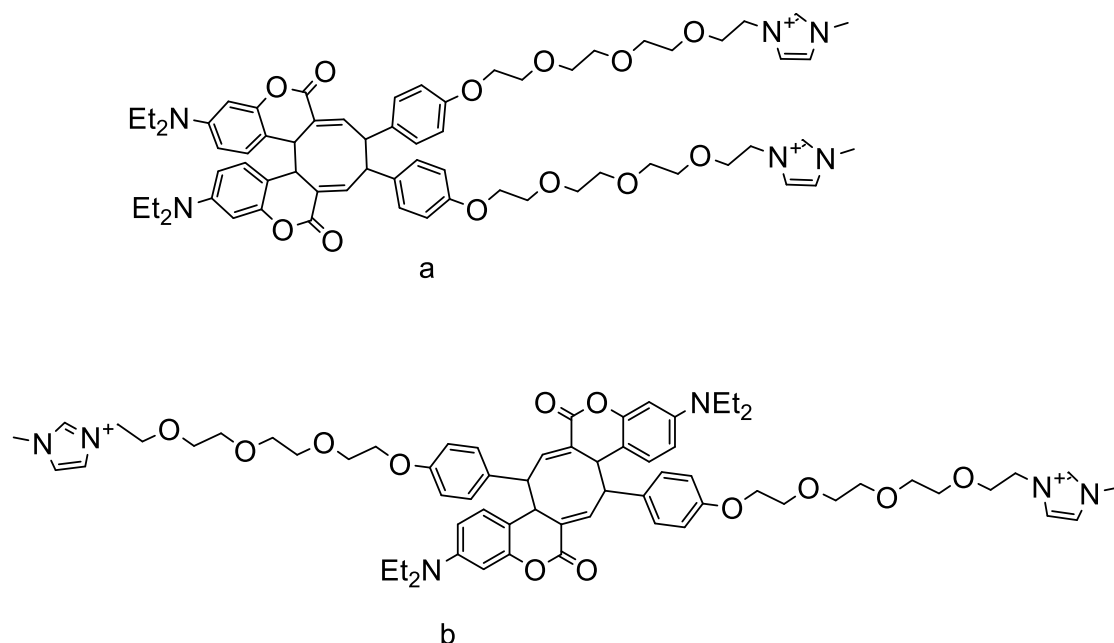


Figura 2.29 – Possíveis isómeros formados após irradiação de **5c** protonado

2.3.2.4 Brometo de (E)-1-metil-3-(2-(2-(2-(2-(4-(2-(6-nitro-2-oxo-2H-cromen-3-il)vinil)fenoxi) etoxi) etoxi) etoxi) etil)-1H-imidazólio (**5d**)

Com objetivo de estudar a reatividade deste composto, na expectativa do composto apresentar fotoquímica, procedeu-se à sua irradiação e no comprimento de onda de absorção máxima (373 nm) e traçaram-se espectros de absorção de modo a se observarem alterações.

Como se observa pelo gráfico seguinte, Fig. 2.30, o composto não sofre alterações quando irradiado, muito se pode dever ao facto de o composto apresentar um substituinte atrator de eletrões na posição seis da cumarina, o que não origina transferência de carga ao longo da cumarina.

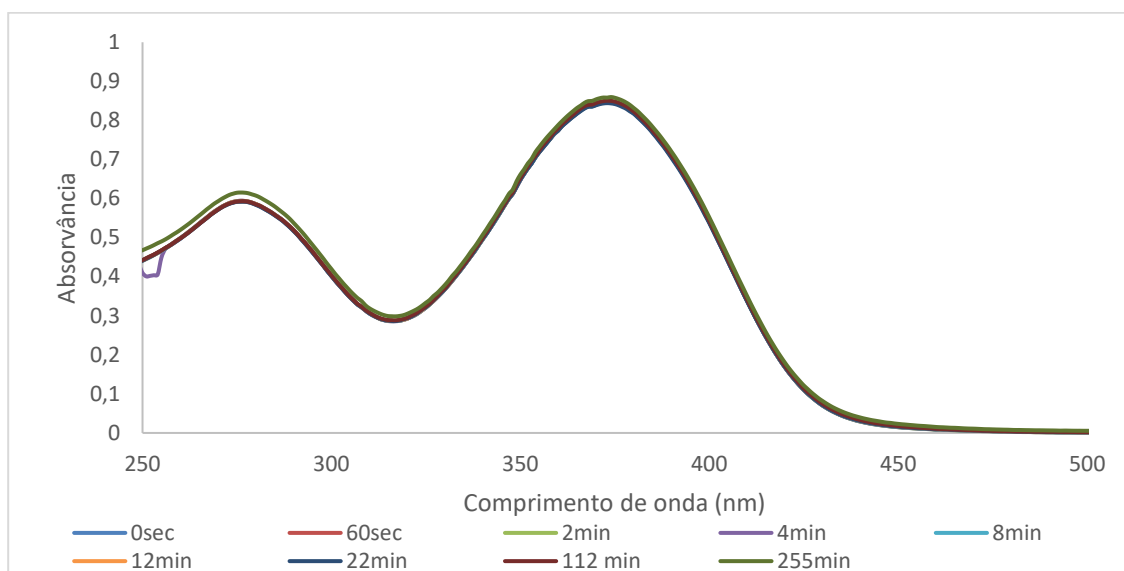


Figura 2.30 - Irradiação ao longo do tempo de **5d**, $3,1 \times 10^{-5} M$, em acetonitrilo, $\lambda_{irr} = 373 \text{ nm}$

Sumariamente, verificou-se que três dos quatro líquidos iônicos apresentam fotoreatividade e em dois foram realizados estudos que comprovam a ocorrência de fotodimerização através de cicloadição [4+4]. Em comparação com o trabalho realizado por Avó et al.⁽⁵¹⁾, em que foram sintetizados líquidos iônicos e se testou a sua fotoreatividade, o composto derivado de cumarina, não apresentou fotodimerização, mas ocorreu reação fotoquímica, em que se verifica a abertura do anel da lactona, formando um derivado de acetofenona, defendendo que o facto de não ocorrer fotodimerização devia-se à repulsão eletrostática quando se introduzia cumarinas ao catião orgânico, os resultados desta tese não estão de acordo com as conclusões de Avó et al., pois observa-se fotodimerização, aparentemente a introdução de um grupo estiril permite uma ciclização [4+4], onde no estado de transição as cargas do imidazólio estão suficientemente afastadas. Através de um outro trabalho realizado por Avó⁽⁵⁵⁾, em que estudou o efeito da irradiação por luz UV em 5-estiril-6-metoxicumarina, verificou que esta sofre fotoisomerização *E/Z* da dupla ligação *exo*. Estes dados demonstram que a extensão do sistema conjugado π da cumarina, a posição onde esta extensão é adicionada, a posição dos grupos substituintes, são factores importantes na fotoreatividade deste tipo de compostos.

3 Secção Experimental

3.1 Síntese

3.1.1 Preâmbulo

Os solventes e reagentes utilizados, foram fornecidos pela Sigma-Aldrich, Alfa Aesar, Scharlau e Fluka, não tendo sido purificados. Quando necessário procedeu-se à secagem dos solventes através de molecular sieves.

As reacções foram controladas através de cromatografia de camada delgada (CCD) efetuadas em placas TLC sílica gel 60 F₂₅₄ em suporte de alumínio da Merck e após eluição procedeu-se à sua revelação através da luz ultravioleta (UV) a 254 nm e/ou 366 nm.

Os compostos foram purificados através de colunas de sílica gel 60, 0,04 - 0,06 mm, para cromatografia flash (230 - 400 mesh) da Sharlau.

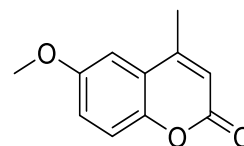
Os espetros de RMN, ¹H, ¹³C, COSY, HSQC, HMBC, NOESY e DOSY foram obtidos a 400 MHz e 100 MHz, utilizando o equipamento Brüker AMX400.

Os espetros de massa foram obtidos pelo Laboratório de Espetrometria de Massa do CEMUP – U. Porto, através de Espectrómetro de massa LTQ Orbitrap XLTM com controlador LTQ Tune Plus 2.5.5 e Xcalibur 2.1.0.

3.1.2 Procedimento Experimental

3.1.2.1 Preparação de 6-metoxi-4-metil-cumarina

A uma solução de 6-hidroxi-4-metil-cumarina (500 mg) em acetonitrilo seco, foi adicionado carbonato de potássio (588 mg, 1,5 equiv.) e adicionado gota-a-gota dimetilssulfato (0,269 mL, 1 equiv.).



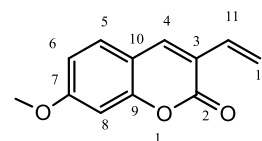
A solução foi colocada refluxo em atmosfera inerte durante a noite. A reacção foi seguida por c.c.d. (sílica gel, eluente). Adicionou-se água e procedeu-se a extrações com éter dietílico, lavagem da fase orgânica com *brine* e secagem com Na₂SO₄, filtração e evaporação. A 4-metil-6-metoxi-cumarina (331 mg) foi obtida com um rendimento de

61%. 6-metoxi-4-metil-2H-cromen-2-ona - ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7,29 (d, J = 9,0 Hz, 1H), 7,13 (dd, J = 9,0, 2,9 Hz, 1H), 7,04 (d, J = 2,9 Hz, 1H), 6,32 (q, J = 1,4 Hz, 1H), 3,89 (s, 3H), 2,44 (d, J = 1,3 Hz, 3H).

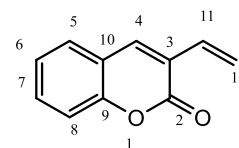
3.1.2.2 Preparação de 3-vinilcumarinas (1)

A uma solução de ácido-3-butenóico (1,25 equiv.) em diclorometano seco, adicionou-se DCC (1,25 equiv.) Após uma 1h de agitação à temperatura ambiente adicionou-se o salicilaldeído (1 equiv.) e DMAP (0,25 equiv.). A mistura foi mantida em agitação durante aproximadamente 2h (tempo necessário ao consumo do salicilaldeído. Procedeu-se à filtração do sólido branco e ao filtrado foi adicionado carbonato de césio (1 equiv.). A reação foi mantida em agitação durante 24-48h. A reação foi seguida por c.c.d. tendo-se adicionado diclorometano e procedido a lavagens da fase orgânica com água. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio, filtrada e concentrada. O composto foi purificado em coluna cromatográfica de sílica gel (9:1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexano}$).

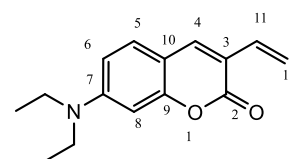
7-metoxi-3-vinil-2H-cromen-2-ona (**1a**) Partindo de (0,699 mL) de ácido butenoico e 2-hidroxi-4-metoxi-benzaldeído (1 g) foi obtido **1a** (0,796 g) em 60% de rendimento. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7,67 (s, 1H), 7,41 (d, J = 8,6 Hz, 1H), 6,87 (dd, J = 8,6, 2,4 Hz, 1H), 6,84 (d, J = 2,4 Hz, 1H), 6,71 (dd, J = 17,6, 11,3 Hz, 1H), 6,14 (d, J = 17,6 Hz, 1H), 5,44 (d, J = 11,3, 1H), 3,90 (s, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 162,59, 160,47, 154,92, 137,83, 130,65, 128,73, 121,69, 118,14, 113,04, 112,83, 100,44, 55,78.



3-vinil-2H-cromen-2-ona (**1b**) Partindo de (0,873 mL) de ácido butenoico e salicilaldeído (1 g) foi obtido **1b** (0,164 g) em 12% de rendimento. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7,74 (s, 1H), 7,56-7,49 (m, 2H), 7,35 (d, J = 8,6 Hz, 1H), 7,31 (d, J = 7,5 Hz 1H), 6,76 (dd, J = 17,6, 11,8 Hz, 1H), 6,22 (d, J = 17,6, Hz, 1H), 5,53 (d, J = 11,8, Hz, 1H).

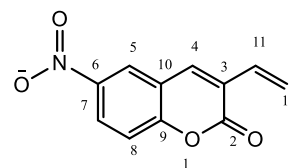


7-(dietilamino)-3-vinil-2H-cromen-2-ona (**1c**) Partindo de (0,650 mL) de ácido butenoico e 4-dietilamina-2-hidroxi-benzaldeído (1 g) foi obtido **1c** (0,707 g) em 56% de rendimento. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7,60 (s, 1H), 7,28 (d, J = 8,6 Hz, 1H), 6,70 (dd, J = 17,6, 11,3 Hz,



1H), 6,60 (dd, $J = 8,6, 2,4$ Hz, 1H), 6,51 (d, $J = 2,4$ Hz, 1H), 6,04 (d, $J = 17,6$ Hz, 1H), 5,33 (d, $J = 11,3$ Hz, 1H), 3,44 (q, $J = 7,1$ Hz, 4H), 1,23 (t, $J = 7,1$ Hz, 6H).

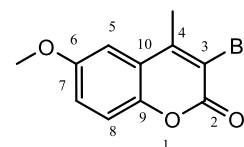
6-nitro-3-vinil-2H-cromen-2-ona - (**1d**) Partindo de (0,630 mL) de ácido butenóico e 4-dietilamina-2-hidroxi-benzaldeído (1 g) foi obtido **1c** (0,489 g) em 38% de rendimento. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,46 (d, $J = 2,5$ Hz, 1H), 8,38 (dd, $J = 9,0, 2,5$ Hz, 1H), 7,79 (s, 1H), 7,47 (d, $J = 9,0$ Hz, 1H), 6,76 (dd, $J = 17,6, 11,3$ Hz, 1H), 6,31 (d, $J = 17,6$ Hz, 1H), 5,64 (d, $J = 11,3$ Hz 1H).



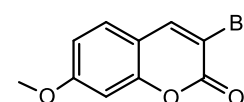
3.1.2.3 Preparação de 3-bromo-cumarinas (2)

Numa mistura de cumarina (1 equiv.) e Oxone® (1,5 equiv.) em diclorometano, adicionou-se HBr 2M (2,8 equiv.). Após agitação por 48h, adiciona-se NEt_3 (2,8 equiv.) até a solução se tornar incolor (~ 5h). Foi adicionado diclorometano e procedeu-se a lavagem com água. A fase orgânica foi seca com Na_2SO_4 , filtrada e concentrada. O composto foi purificado em coluna cromatográfica de sílica gel (Hexano/EtOAc 8/2).

3-bromo-4-metil-6-metoxi-cumarina (**2a**) Partindo de 0,902 g de 6-metoxi-4-metilcumarina obteve-se **2a** (0,933 g) num rendimento de 73%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7,30 (d, $J = 9,0$ Hz, 1H), 7,16 (dd, $J = 9,0, 2,7$ Hz, 2H), 7,08 (d, $J = 2,7$ Hz, 1H), 3,89 (s, 3H), 2,64 (s, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 157,04, 156,36, 150,53, 146,25, 120,22, 118,86, 117,96, 113,88, 108,10, 55,92, 19,66.



3-bromo-7-metoxi-cumarina (**2b**) Partindo de 1 g de 7-metoxicumarina obteve-se 1,366 g de **2b** num rendimento de 100% (impurezas). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,04 (s, 1H), 7,37 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H), 6,90 (dd, $J = 8,6, 2,4$ Hz, 1H), 6,85 (d, $J = 2,4$ Hz, 1H), 3,90 (s, 3H).



3.1.2.4 Preparação de 3-estiril-cumarinas (3)

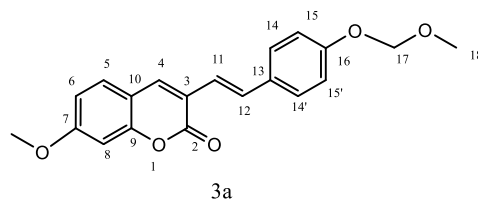
3.1.2.4.1 Preparação de 3-estiril-cumarinas (3)

Adicionar a 3-vinil-cumarina (1 equiv.), iodo-4-metoximetoxi-benzeno (1 equiv.), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ e acetato de prata (1,1 equiv.) em DMF sob atmosfera inerte, colocar em agitação a 80°C por um período de 72h. Diluir com diclorometano e lavar com água. A

fase orgânica é seca com Na₂SO₄, filtrada e concentrada. O composto é purificado em coluna cromatográfica de sílica gel (9:1 CH₂Cl₂/Hexano).

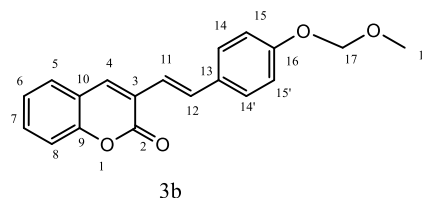
(*E*)-7-metoxi-3-(4-(metoximetoxi)estiril)-2H-cromen-2-ona - (**3a**) Partindo de 0,308 g de **1a** obteve-se 0,243 g de **3a** num rendimento de 50%. ¹H NMR

(400 MHz, CDCl₃) δ 7,74 (s, 1H), 7,52 (d, J = 16,4 Hz, 1H), 7,49 (d, J = 8,5 Hz, 1H), 7,42 (d, J = 8,5 Hz, 1H), 7,05 (d, J = 8,7 Hz, 2H), 7,01 (d, J = 16,4 Hz, 1H), 6,88 (dd, J = 8,6, 2,3 Hz, 1H), 6,86 (d, J = 2 Hz, 1H), 5,22 (s, 2H), 3,90 (s, 3H), 3,52 (s, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 162,30, 157,31, 154,50, 136,49, 131,75, 131,02, 128,49, 128,08, 121,81, 120,65, 116,44, 113,44, 112,87, 100,43, 94,36, 56,07, 55,78.



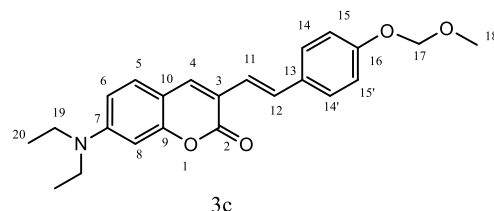
(*E*)-3-(4-(metoximetoxi)estiril)-2H-cromen-2-ona - (**3b**) Partindo de 0,164 g de **1b** obteve-se 0,080 g de **3b** num rendimento de 27%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ

7,80 (s, 1H), 7,59 (d, J = 16,4 Hz, 1H), 7,57 – 7,49 (m, 4H), 7,36 (d, J = 8,2 Hz, 1H), 7,31 (d, J = 7,4 Hz, 1H), 7,11 – 7,00 (m, 3H), 5,23 (s, 2H), 3,52 (s, 3H).



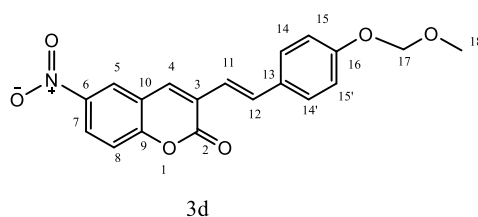
(*E*)-7-(dietilamino)-3-(4-(metoximetoxi)estiril)-2H-cromen-2-ona - (**3c**) Partindo de 0,651 g de **1c** obteve-se 0,429 g de **3c** num rendimento de 42%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ

7,67 (s, 1H), 7,47 (d, 8,6 Hz, 2H), 7,43 (d, 16,4 Hz, 1H), 7,30 (d, J = 8,8 Hz, 1H), 7,08 – 6,95 (m, 3H), 6,61 (dd, J = 8,8, 2,5 Hz, 1H), 6,53 (d, J = 2,5 Hz, 1H), 5,21 (s, 2H), 3,51 (s, 3H), 3,44 (q, J = 7,1 Hz, 4H), 1,24 (t, J = 7,1 Hz, 6H).



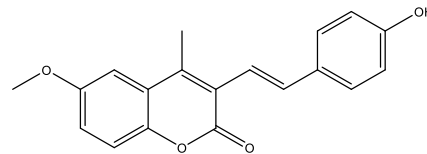
(*E*)-3-(4-(metoximetoxi)estiril)-6-nitro-2H-cromen-2-ona - (**3d**) Partindo de 0,478 g de **1d** obteve-se 0,222 g de **3d** num rendimento de 30%. ¹H NMR

(400 MHz, CDCl₃) δ 8,46 (d, J = 2,5 Hz, 1H), 8,36 (dd, J = 9,1, 2,5 Hz, 1H), 7,83 (s, 1H), 7,67 (d, J = 16,5 Hz, 1H), 7,54 (d, J = 8,7 Hz, 2H), 7,48 (d, J = 9,1 Hz, 1H), 7,09 (d, J = 8,7 Hz, 2H), 7,04 (d, J = 16,5 Hz, 1H), 5,24 (s, 2H), 3,52 (s, 3H).



3.1.2.4.2 Partindo de 3-bromocumarina

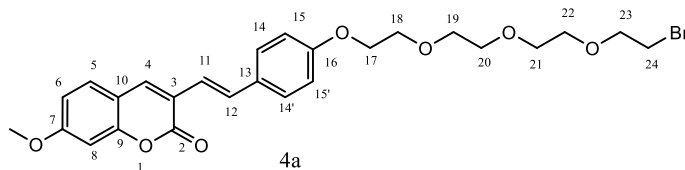
Numa mistura de 3-bromo-4-metil-6-metoxi-cumarina (215 mg), 4-vinil-fenol (0,106 mg, 1,1 equiv.), PdCl₂ (10% mol), PPh₃ (0,5 equiv.) e acetato de prata em DMF sob atmosfera inerte, em agitação a 80°C durante 72h. Diluir com diclorometano e lavar com água. A fase orgânica é seca com Na₂SO₄, filtrada e concentrada. O composto é purificado em coluna cromatográfica de sílica gel (gradiente Hexano/EtOAc, obtendo-se um rendimento de 8% (20mg com impurezas).



3.1.2.5 Reação da estirilcumarina (3) com o “espaçador”

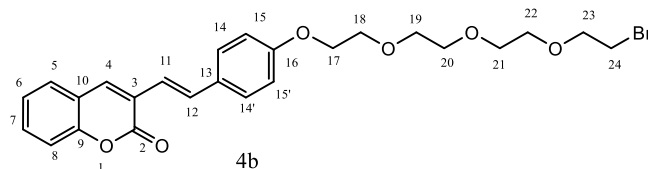
Ao (E)-3-(4-(metoximetoxi)estiril)-cumarina (1 equiv.) adicionar HClO₄-SiO₂ (4 equiv.) em ACN seco, atmosfera inerte com refluxo cerca 16h. Filtrar, lavar com acetona e secar. Dissolver em acetonitrilo seco, adicionar 1,11-dibromo-3,6,9-trioxaundecano (5 equiv.), carbonato de potássio (2 equiv.), iodeto de potássio (0,5 equiv.), a reação fica em agitação e refluxo durante a noite em atmosfera inerte. Filtrar sólido branco e evaporar. Remover o excesso de etileno glicol através de lavagem com hexano. O composto é purificado em coluna cromatográfica de sílica gel (1:1 Acetato de etilo/Hexano),

(E)-3-(4-(2-(2-(2-(bromometoxi)etoxi)etoxi)etoxi)estiril)-7-metoxi-2H-cromen-2-ona (**4a**). Partindo de 0,399 g de **3a** obteve-se 0,324 g de **4a** num rendimento de 51%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7,74 (s, 1H), 7,54-7,47 (m, 3H), 7,42 (d, J = 8,5 Hz, 1H), 7,00 (d, J = 16,4 Hz, 1H), 6,94 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 6,91-6,84 (m, 2H), 4,19 (t, J = 4,9 Hz, 2H), 3,94-3,88 (m, 5H), 3,83 (t, J = 6,3 Hz, 2H), 3,79 – 3,75 (m, 2H), 3,74 – 3,68 (m, 6H), 3,49 (t, J = 6,4 Hz, 2H).



(E)-3-(4-(2-(2-(2-(bromometoxi)etoxi)etoxi)etoxi)estiril)-2H-cromen-2-ona -(**4b**).

Partindo de 0,075 g de **3b** obteve-se 0,063 g de **4b** num rendimento de 52%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7,79 (s, 1H),

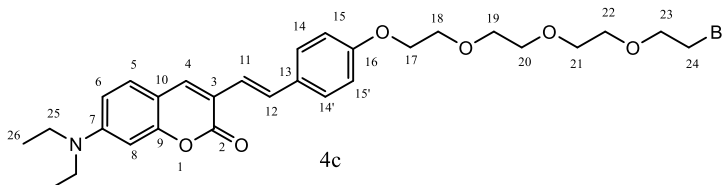


7,58 (d, $J = 16,3$ Hz, 1H), 7,55 – 7,48 (m, 4H), 7,36 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H), 7,31 (d, $J = 6,6$ Hz, 1H), 7,05 (d, $J = 16,3$ Hz, 1H), 6,95 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H), 4,22 – 4,17 (m, 3H), 3,94 – 3,88 (m, 3H), 3,81 – 3,67 (m, 10H), 3,28 (t, $J = 6,9$ Hz, 2H).

(E)-3-(4-(2-(2-(2-(bromometoxi)etoxi)etoxi)etoxi)estiril)-7-(dietilamino)-2H-cromen-2-ona -(4c). Partindo de

0,429 g de 3c obteve-se 0,085 g de 4c

num rendimento de 12%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7,67 (s, 1H),

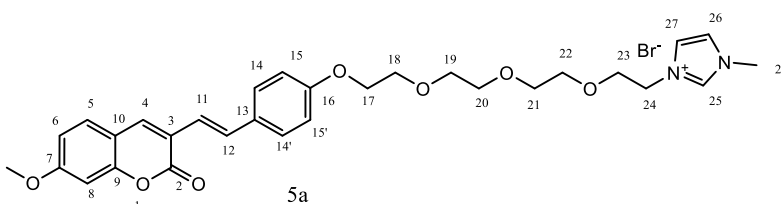


7,47 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H), 7,42 (d, $J = 16,3$ Hz, 1H), 7,32 (s, 1H), 6,99 (d, $J = 16,3$ Hz, 1H), 6,92 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H), 6,61 (dd, $J = 8,8, 2,5$ Hz, 1H), 6,54 (d, $J = 2,5$ Hz, 1H), 4,18 (t, $J = 4,9$ Hz, 2H), 3,89 (t, $J = 4,8$ Hz, 2H), 3,83 (t, $J = 6,3$ Hz, 2H), 3,79 – 3,74 (m, 2H), 3,74 – 3,66 (m, 6H), 3,53 – 3,39 (m, 6H), 1,24 (t, $J = 7,1$ Hz, 6H).

3.1.2.6 Reacção com o 1-metil-imidazol, formação do catião orgânico

Adicionar *N*-metil-imidazol (1,2 equiv,) e a cumarina preparada anteriormente e dissolver em acetonitrilo, a solução fica sob agitação e refluxo em atmosfera inerte cerca de 16h. Evaporar e lavar com éter etílico durante 2h em agitação. Decantar o óleo obtido e secar em vácuo. Se necessário efetuar coluna cromatográfica de sílica gel (Diclorometano com 10% metanol).

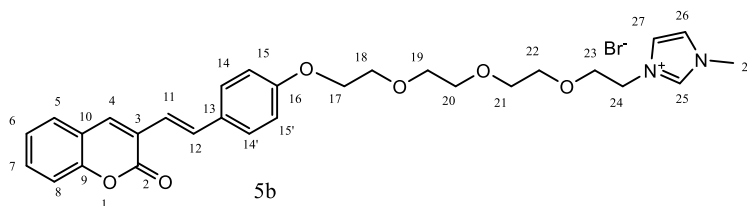
Brometo de (E)-3-(2-(2-(2-(2-(4-(7-metoxi-2-oxo-2H-cromen-3-il)vinil)fenoxi)etoxi)etoxi)etil)-1-metil-1H-imidazolio (5a).



Partindo de 0,324 g de 4a obteve-se 0,272 g de 5a num rendimento de 73%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 10,38 (s, 1H), 7,82 (s, 1H), 7,68 (s, 1H), 7,52 (d, $J = 16,4$ Hz, 1H), 7,49 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 7,45 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H), 7,07 – 6,97 (m, 2H), 6,91 – 6,84 (m, 4H), 4,58 (t, $J = 4,5$ Hz, 2H), 4,18 – 4,14 (m, 2H), 3,93–3,85 (m, 10H), 3,78 – 3,74 (m, 2H), 3,71 – 3,62 (m, 6H). ^1H NMR (400 MHz, Acetonitrilo- d_3) δ 8,60 (s, 1H), 7,95 (s, 1H), 7,59 – 7,57 (m, 1H), 7,56 – 7,51 (m, 3H), 7,43 (s, 1H), 7,30 (s, 1H), 7,03 (d, $J = 16,3$ Hz, 1H), 6,95 (dd, $J = 9,9, 2,4$ Hz, 3H), 6,91 (s, 1H), 4,31 – 4,23 (m, 2H), 4,17 – 4,13 (m, 2H), 3,91 (s, 3H), 3,85 – 3,78 (m, 7H), 3,70 – 3,66 (m, 2H), 3,65 – 3,57 (m, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 162,36, 160,85, 158,59,

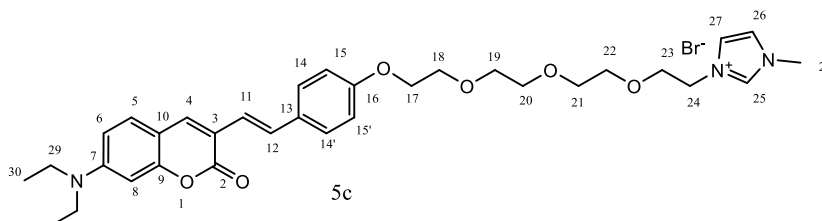
154,50, 137,82, 136,94, 131,44, 130,42, 128,66, 128,22, 123,79, 122,22, 121,60, 120,78, 114,72, 113,46, 112,88, 100,45, 77,22, 70,76, 70,34, 70,24, 70,22, 69,73, 68,99, 67,56, 55,80, 49,68, 36,37. ^{13}C NMR (101 MHz, Acetonitrilo- d_3) δ 162,53, 160,39, 158,89, 154,55, 137,40, 136,60, 131,23, 130,16, 129,05, 128,09, 123,13, 122,95, 121,40, 120,69, 117,67, 117,58, 114,74, 113,48, 112,59, 100,35, 70,28, 70,04, 70,02, 69,90, 69,26, 68,23, 67,52, 55,74, 49,44, 35,87. ESI/MS: m/z : 535,24 $[\text{M}^+]$, 520,22 $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$, 321,11 $[\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_4^+]$, 293,08 $[\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_4^+]$

Brometo de (E)-1-metil-3-(2-(2-(2-(4-(2-(2-oxo-2H-cromen-3-il) vinil) fenoxi) etoxi) etoxi) etil)-1H-imidazolio (**5b**). Partindo de 0,060 g de **4b**



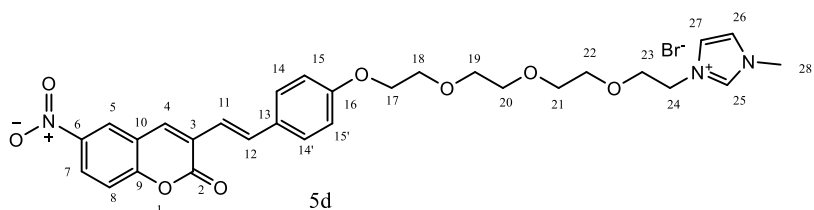
obteve-se 0,060 g de **5b** num rendimento de 85%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9,96 (s, 1H), 7,90 (s, 1H), 7,67 (t, $J = 1,8$ Hz, 1H), 7,63 – 7,45 (m, 5H), 7,39 – 7,30 (m, 2H), 7,12 – 7,03 (m, 2H), 6,89 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H), 4,54 (t, $J = 4,6$ Hz, 2H), 4,17 (t, $J = 4,4$ Hz, 2H), 3,95 – 3,87 (m, 6H), 3,79 – 3,74 (m, 2H), 3,73 – 3,68 (m, 5H), 3,67 – 3,63 (m, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 160,61, 158,82, 152,71, 137,19, 136,51, 132,83, 130,93, 130,12, 128,46, 127,72, 124,96, 124,57, 123,71, 122,57, 120,38, 119,83, 116,33, 114,82, 70,68, 70,28, 70,21, 69,71, 68,76, 67,64, 49,84, 36,69. ESI/MS: m/z: 505,23 $[\text{M}^+]$.

Brometo de (E)-3-(2-(2-(2-(4-(2-(7-(diethylamino)-2-oxo-2H-cromen-3-il)vinil) fenoxi) etoxi) etoxi) etil)-1-



metil-1H-imidazolio (**5c**). Partindo de 0,045g de **4c** obteve-se 0,072 g de **5c** num rendimento de 75%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 10,43 (s, 1H), 7,62 – 7,60 (m, 2H), 7,37 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 7,34 – 7,29 (m, 1H), 7,24 (d, $J = 8,9$ Hz, 1H), 6,97 (s, 1H), 6,90 (d, $J = 16,4$ Hz, 1H), 6,78 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 6,53 (dd, $J = 8,9, 1,9$ Hz, 1H), 6,44 (d, $J = 1,9$ Hz, 1H), 4,53 – 4,48 (m, 2H), 4,10 – 4,05 (m, 2H), 3,82 – 3,77 (m, 7H), 3,67 – 3,65 (m, 2H), 3,62 – 3,53 (m, 6H), 3,36 (q, $J = 7,1$ Hz, 4H), 1,15 (t, $J = 7,1$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 160,60, 157,18, 154,48, 137,22, 136,69, 129,96, 128,18, 127,76, 126,86, 122,76, 121,17, 120,56, 116,80, 113,68, 108,12, 96,14, 69,77, 69,35, 69,23, 69,19, 68,76, 68,07, 66,55, 48,59, 43,85, 35,29, 11,49. ESI/MS: m/z: 576,31 $[\text{M}^+]$, 505,23 $[\text{M}^+ - \text{NEt}_2]$, 406,20 $[\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{NO}_4^+]$, 362,17 $[\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{NO}_3^+]$, 334,13 $[\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NO}_3^+]$, 646,25 $[\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_6^-]$.

Brometo de (E)-1-metil-3-(2-(2-(2-(2-(4-(2-(6-nitro-2-oxo-2H-cromen-3-il)vinil) fenoxi) etoxi) etoxi) etoxi) etil)-1H-imidazolio -



(**5d**). Partindo de 0,110 g de **4d** obteve-se 0,137 g de **5d** num rendimento de 99%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 10,19 (s, 1H), 8,40 (d, $J = 2,4$ Hz, 1H), 8,26 (dd, $J = 9,0, 2,4$ Hz, 1H), 7,86 (s, 1H), 7,63 – 7,55 (m, 2H), 7,45 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 7,37 (d, $J = 9,0$ Hz, 1H), 7,02 (s, 1H), 6,97 (d, $J = 16,3$ Hz, 1H), 6,82 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 4,52 – 4,46 (m, 2H), 4,11 – 4,06 (m, 2H), 3,85 (s, 3H), 3,84 – 3,78 (m, 4H), 3,70 – 3,64 (m, 2H), 3,63 – 3,54 (m, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 158,29, 157,97, 154,87, 143,22, 136,86, 133,93, 133,51, 128,58, 127,78, 126,07, 124,32, 122,76, 122,28, 121,18, 118,98, 118,36, 116,38, 113,80, 69,75, 69,31, 69,22, 68,66, 67,97, 66,57, 48,69, 35,39. ESI/MS: m/z : 550,21 $[\text{M}^+]$, 336,08 $[\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{NO}_5^+]$, 308,05 $[\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{NO}_5^+]$.

3.1.3 Caracterização fotofísica

As soluções para a caracterização fotofísica dos compostos sintetizados, foram preparadas em acetonitrilo com grau de pureza para HPLC. As soluções foram preparadas com valor em absorvância de cerca de 0,1 para evitar reabsorção, logo com uma concentração na gama de 10^{-5}M . Utilizaram-se células de absorção de quartzo de 1cm. Os espectros de absorção foram adquiridos no espectrofotômetro Cary 100 Bio, os espectros de emissão e excitação foram adquiridos no espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon SPEX 212 I Fluorolog usando slits de 1nm (exceto (**5d**) em que se usaram slits de 5nm) com tempo de integração de 0,1 s. Os valores de rendimento quântico de fluorescência foram obtidos através de esfera integradora no espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon SPEX 212 I Fluorolog, usando slits de 2nm, com tempo de integração de 0,2 s e incrementos de 0,1. Os tempos de vida foram obtidos através da técnica “Single Photon Counting” utilizando um nanoLED, monocromador Jobin-Yvon, detetado por um fotomultiplicador de placa de microcanal (Hamamatsu 2809U-01).

3.1.4 Fotoquímica

As soluções para análise fotoquímica, foram preparadas em acetonitrilo com grau de pureza HPLC e em clorofórmio deuterado. Preparou-se as soluções de modo a obter valores de absorvância menores ou iguais a 1. As irradiações foram realizadas com uma lâmpada de 200 W Xe/Hg com monocromador e em lâmpada de 300 W com filtro Semrock MaxLamp Hg01 de 365 e 254nm. As amostras irradiadas para RMN foram preparadas em soluções de 3 mL de clorofórmio deuterado, retirando alíquotas de 0,5 mL em cada intervalo de tempo. Os espectro de absorção foram obtidos no espectrofotômetro Carry 100 Bio em células de quartzo de 1cm, em slits de 1nm. Na titulação do composto **5c**, foi preparada uma solução de acetonitrilo com ácido acético com concentração inferior 0,001 M, a titulação foi realizada em incrementos de 5 µL de solução ácida.

4 Conclusões

A evolução industrial tem obrigado ao desenvolvimento de métodos mais eco-eficientes e com menor custo de produção em alternativas aos existentes, como tal, os líquidos iônicos têm demonstrado a sua importância na indústria química, como por exemplo na substituição de solventes, como catalisadores, na separação de gases e entre outros.

Formular líquidos iônicos que respondem a estímulos, pode-se tornar uma mais-valia em variados campos da indústria.

Objetivo desta tese de mestrado visou o estudo e caracterização de líquidos iônicos fotoativos. Estes foram preparados a partir de cumarinas com extensão do sistema conjugado π , adição de “espaçador” e formação de catião orgânico. Prepararam-se 4 líquidos iônicos com diferentes grupos substituintes na estrutura da cumarina, um sem grupos substituintes, dois, com grupos doadores de elétrons (-OMe e -NEt₂) na posição 7 e um atrator de elétrons (-NO₂) na posição 6. Os rendimentos dos diferentes passos da síntese, verificaram-se aquém do esperado, com a reação de Heck a não ultrapassar os 50%, adição do “espaçador” ficou na mesma ordem de valor e só apenas o último passo apresentou melhores resultados, chegando aos 99%.

Na caracterização fotofísica, observou-se que todos apresentam a mesma gama de valores para os dados obtidos (máximo de absorção, absortividade molar, máximo de emissão, rendimento quântico de fluorescência, tempo de vida, e rendimento quântico de reação), com algumas exceções, sendo algumas devido ao carácter doador e atrator de elétrons dos substituintes.

Relativamente à reatividade fotoquímica, verificou-se que o composto com o grupo -NO₂ não apresentou reatividade, ao contrário dos restantes que quando irradiados com luz UV apresentaram fotoreatividade. Foram estudados mais profundamente os compostos com os grupos substituintes doadores de elétrons, sendo o caso do composto com o grupo -NEt₂ necessário a sua protonação para demonstrar fotoreatividade.

Realizaram-se espetros de RMN e ESI-MS para elucidação das novas estruturas formadas e foi possível verificar que nestas duas situações obteve-se produto de dimerização através de cicloadição [4+4] entre duas estruturas do mesmo composto, cicloadição esta que ocorreu com a ligação dupla da lactona da cumarina e a ligação dupla *E* da extensão da conjugação π .

O pressuposto inicial seria também a realização de estudos fotoreológicos, o qual não foi possível. Mas este trabalho demonstra que é possível desenvolver fluidos fotoreológicos baseados nestes compostos, o facto de ocorrer fotodimerização, permite que haja uma maior transição de viscosidade, em contrapartida com estudos anteriores em que ocorreu fotoisomerização ⁽⁵⁵⁾ (reação reversível), tornando a transição de viscosidade baixa e reações fotoquímicas através da abertura do anel da lactona ⁽⁵¹⁾ (reação irreversível), em que a transição da viscosidade é muito alta.

Referências Bibliográficas

- (1) Novák, Z., Nagy L. Department of Colloid and Environmental Chemistry, Lecture 9, Rheology. Definition of viscosity.
- (2) Sahin, S., Sumnu, S. G., 2006, Physical Properties of Foods, *Rheological Properties of Foods*, Springer New York, pp 39-105
- (3) Brehm, T. M., *Reologia de Materiais Compósitos*, Tese de Mestrado em Engenharia de Materiais, Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa, 73pp, disponível em https://run.unl.pt/bitstream/10362/12217/1/Brehm_2014.pdf
- (4) Oliveira, P. J. (2010), Departamento de Engenharia Electromecânica da UBI, Biotransporte - Noções Básicas de Mecânica dos Fluidos e de Fluidos Não Newtonianos – Parte II, disponível em <http://webx.ubi.pt/~pjpo/biotransporte2.pdf>.
- (5) Faustino, C., Bettencourt, A. F., Alfaia, A., Pinheiro, L., Conceitos básicos de Reologia, sua aplicação a alimentos, cosméticos e excipientes farmacêuticos, *Sociedade Portuguesa de Química*, **2016**, 140, 37 – 41.
- (6) Ketner, A. M.; Kumar, R.; Davies, T. S.; Elder, P. W.; Raghavan, S. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1553
- (7) Bates, S.W. Quantifying the Stimuli of Photorheological Fluids, Master Thesys in Mechanical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, February 2010, 130pp.
- (8) (a) Gong, C.B., Lam, M.H.W, Yu, H.X., *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, 16, 1759–1767, (b) Li, Y., Jia, X.R., Gao, M., He, H., Kuang, G.C., Wei, Y., *J. Polym. Sci. A*, **2010**, 148, 551–557.
- (9) Branco, L.C., Líquidos iónicos: aplicações e perspetivas futuras, *Sociedade Portuguesa de Química*, **2015**, 139, 15 – 22.
- (10) Walden P., Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts, *Bull Acad Imp Sci Saint Petersburg*, **1914**; 1800, 405–422
- (11) F. H. Hurley, T. V. Wier, *J. Electrochem. Soc.* **1951**, 98, 203–206
- (12) Ghandi, K., A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications, *Green and Sustainable Chemistry*, **2014**, 4, 44-53
- (13) Texter, J., **2015**, Ionic Liquids and Polymeric Ionic Liquids as Stimuli-Responsive Functional Materials, Applications of Ionic Liquids in Polymer Science and Technology, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp.103-134
- (14) Branco, A.; Branco, L.C.; Pina, F. Electrochromic and magnetic ionic liquids. *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 2300–2302.
- (15) Zhang, Q., Zhang, S., Liu, S., Ma, X., Lu, L., Deng, Y., *Analyst*, **2011**, 136, 1302–1304

- (16) Earle, M.J.; Gordon, C.M.; Plechkova, N.V.; Seddon, K.R.; Welton, T. Decolorization of ionic liquids for spectroscopy. *Anal. Chem.* **2007**, 79, 758
- (17) Sanchez, A.M.; Barra, M.; de Rossi, R.H. On the mechanism of the acid/base-catalyzed thermal cis-trans isomerization of methyl orange. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 1604–1609
- (18) Bazarnik, M.; Henzl, J.; Czajka, R.; Morgenstern, K. Light driven reactions of single physisorbed azobenzenes. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 7764–7766
- (19) Y. Kohno and H. Ohno, Temperature-responsive ionic liquid/water interfaces: relation between hydrophilicity of ions and dynamic phase change, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 5063-5070
- (20) Smith, J.A., Webber, G.B., Warr, G.G. e Atkin, R., (Rheology of Protic Ionic Liquids and Their Mixtures, *J. Phys. Chem. B*, **2013**, 117, 13930–13935
- (21) Slattery, John M., Daguene, C., Dyson, Paul J., Schubert, Thomas J. S. and Krossing, I. How to Predict the Physical Properties of Ionic Liquids: A Volume-Based Approach. *Angewandte Chemie*, (2007), 119: 5480–5484
- (22) Amann, T., Dold, C. e Kailer, A., Rheological characterization of ionic liquids and ionic liquid crystals with promising tribological performance, *Soft Matter*, **2012**, 8, 9840–9846
- (23) Yan, B., **2016**, Photofunctional Rare Earth Materials Based on Ionic Liquids, Application of Ionic Liquids on Rare Earth Green Separation and Utilization, *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, pp.179-206
- (24) Texter, J., 2015, Applications of Ionic Liquids in Polymer Science and Technology, *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, Chapter: 5, pp.103-134
- (25) Gong, Y., Hu, K., Wang, C., Zang, L e Yu, L., Stimuli-Responsive Polyoxometalate/Ionic Liquid Supramolecular Spheres: Fabrication, Characterization, and Biological Applications, *Langmuir*, **2016**, 32 (2), 421–427
- (26) Avó, J., Cunha-Silva, L., Lima, J.C. e Parola, A.J., Design and Synthesis of Photoactive Ionic Liquids, *Org. Lett.*, **2014**, 16 (10), 2582–2585
- (27) Perkin, W. H., "On the artificial production of coumarin and formation of its homologues". *Journal of the Chemical Society*, **1868**, 21, 53–63.
- (28) Peng, X.M., Damu, G.L., Zhou, C., Current developments of coumarin compounds in medicinal chemistry, *Curr Pharm Des.*, **2013**, 19 (21), 3884-930
- (29) Saleh, A.M., Madany, M.M.Y. e González, L., The Effect of Coumarin Application on Early Growth and Some Physiological Parameters in Faba Bean, *Journal of Plant Growth Regulation*, **2015**, 34 (2), 233-241
- (30) Jung, H.S., Ko, K.C., Kim, G.H., Lee, A.R., Na, Y.C., Kang, C., Lee, J.Y. e Kim, J.S., Coumarin-Based Thiol Chemosensor: Synthesis, Turn-On Mechanism, and Its Biological Application, *Org. Lett.*, **2011**, 13 (6), 1498–1501

- (31) Prakash, G.V., Santhamma, C., Bangarraju, S. e Sastry, D.L., Spectroscopic properties of coumarin laser dye mixtures, *Indian Journal of Pure Applied Physics*, **2000**, 38, 635-644
- (32) Refat, M.S., Killa, H.M.A e El-Sayed, M.Y., IR, UV-VIS and termal studies on the Coumarin 6 charge-transfer complexes, *Kuwait J. Sci. Eng*, **2011**, 38,(1A), 59-70
- (33) Novaka, I., Kovac, B., UV photoelectron spectroscopy of coumarins, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **2000**, 113, 9–13
- (34) Donovalová, J.; Cigán, M.; Stankovičová, H.; Gašpar, J.; Danko, M.; Gáplovský, A.; Hrdlovič, P., Spectral Properties of Substituted Coumarins in Solution and Polymer Matrices, *Molecules*, **2012**, 17, 3259-3276.
- (35) Seixas de Melo, J. S., Becker, R. S., e Maqanita, A., “Photophysical Behavior of Coumarins as a Function of Substitution and Solvent: Experimental Evidence for the Existence of a Lowest Lying '(n,π*)'", *State J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 6054-6058
- (36) Kus,N., Breda,S., Reva,I., Tasal,E., Ogretir, C. e Fausto, R., “FTIR Spectroscopic and Theoretical Study of the Photochemistry of Matrix-isolated Coumarin”, *Photochemistry and Photobiology*, **2007**, 83: 1237 – 1253
- (37) Ciamician, G., Silber, P., *Ber*, **1902**, 35, 4129
- (38) Hasegawa, M. e Saigo, K., 1989, Synthesis and properties of polymers having coumarin dimer moieties, *Photochemistry and Photophysics*, Volume 2, *CRC Press*, pp 28 – 55
- (39) Hsieh, T. J., Su, C. C., Chen, C. Y., Liou, C. H. e Lu, L. H., Using experimental studies and theoretical calculations to analyze the molecular mechanism of coumarin, p-hydroxybenzoic acid, and cinnamic acid. *J. Mol. Struct.*, **2005**, 741, 193–199
- (40) Munshi, P. e Row, T. N. G., Exploring the lower limit inhydrogen bonds: Analysis of weak C-H ... O and C-H ... π interactions in substituted coumarins from charge density analysis, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 659–672.
- (41) Ernst, L. (1976) ^{13}C NMR spectroscopy of polycyclic aromatics.VI. Coumarin and methylcoumarins. *J. Magn. Reson.* 21, 241–246.
- (42) (a) Novak, I. e Kovac, B., UV photoelectron spectroscopy of coumarins. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2000**, 113, 9–13. 26. (b) Kovac, B. e Novak, I., Electronic structure of coumarins. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2002**, 58, 1483–1488.
- (43) Minami, T., Matsumoto,Y., Nakamura, S., Koyanagi, S. e Yamaguchi,M., 3-vinylcoumarins and 3-vinylchromenes as dienes - application to the synthesis of 3,4-fused coumarins and chromenes, *Journal of Organic Chemistry*, **1992**, 57, 167-173.
- (44) Königs, P., Neumann, O., Hackelöer, K., Kataeva, O. e Waldvogel, S.R., Versatile One-Pot Synthesis of 3-Alkenylcoumarins, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 343–349
- (45) Gordo, J., Avó, J., Parola, A.J., Lima, J.C., Pereira, A. e Branco, P.S.,

Convenient Synthesis of 3-Vinyl and 3-Styryl Coumarins, *Org. Lett.*, **2011**, 13 (19), 5112-5115)

(46) Martins, S.M.A., Branco, P.C.S. e Pereira, A.,M.D.R.L., An Efficient Methodology for the Synthesis of 3-Styryl Coumarins, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2012**, 23 (4), 688-693.

(47) Molander, G. A.; Rivero, M. R.; *Org. Lett.* **2002**, 4, 107

(48) Shawkat M. Aly, S.M., Carraher, C.E., e Harvey, P.D., **2010**, Introduction to Photophysics and Photochemistry, Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements, *John Wiley & Sons*, 10, pp 1 - 40

(49) Balzani, V. e Scandola, F., **1991**, Principles of molecular photochemistry, Supramolecular Photochemistry, *Prentice Hall PTR*, pp 25 - 50

(50) Chasteen, T.G., **Jan 2013**, Analytical Environmental Chemistry, Sam Houston State University, Texas, disponível em http://www.shsu.edu/chm_tgc/chemilumdir/JABLONSKI.html

(51) Avó, J., Cidade, M. T., Rodriguez, V., Lima, J.C. e Parola, A.J., Photorheological Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B*, **2015**, 119, 6680–6685

(52) Avó, J., Martins, S., Parola, A.J., Lima, J.C., Branco, P.S.,Ramalho, J.P.P. e Pereira, A., A Family of Styrylcoumarins: Synthesis, Spectroscopic, Photophysical and Photochemical Properties, *ChemPlusChem*, **2013**, 78, 789 – 792

(53) K. Aghoramurthy, N. Narascimhachari, and T. R. Seshadri, “Synthetic experiments in the benzopyrone series. Part XVI. Isoformononetin and its derivatives”, *Proceedings of the Indian Academy of Sciences A*, **1951**, 33, 257–263.

(54) Kim, K.M., Park, I.H., A Convenient Halogenation of α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds with OXONE[®] and Hydrohalic Acid (HBr, HCl). *Synthesis*, **2004**, 16, 2641-2644

(55) Avó, J.M.R., Photochemical Control of Rheology, Tese de Doutorado em Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa, 157pp

ANEXOS

ANEXO A – Espetros de ^1H e ^{13}C RMN

A.1. – 6-metoxi-4-metil-cumarina

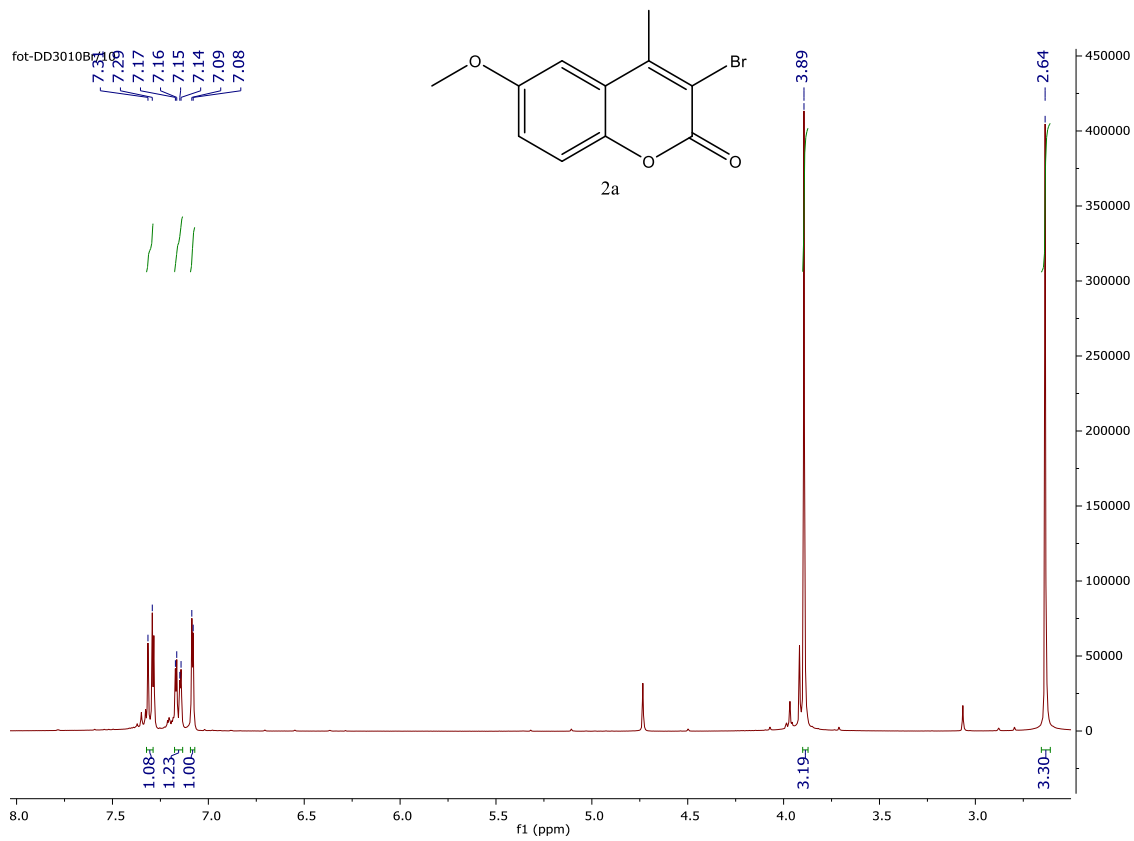


Figura A.1- Espetro de ^1H -RMN para 2a

A.2. – 3-bromo-7-metoxicumarina

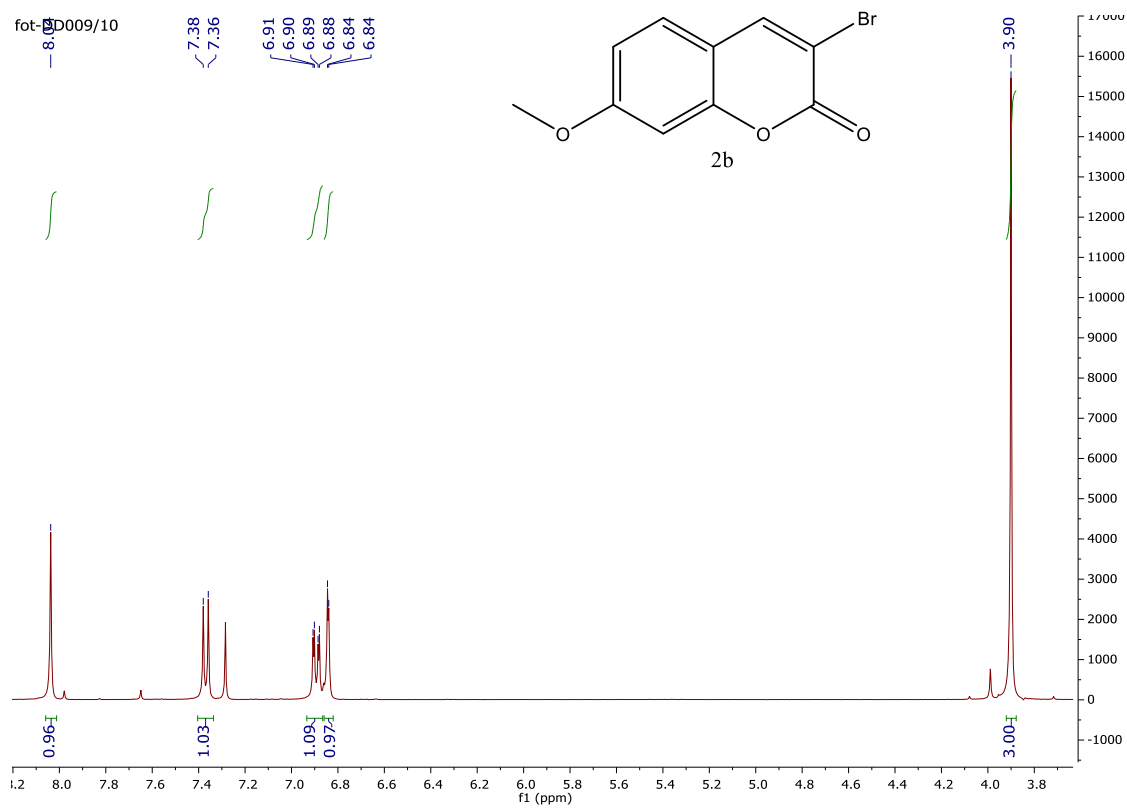


Figura A.2 - Espetro de ¹H-RMN para **2b**

A.3. – 3-vinilcumarinas

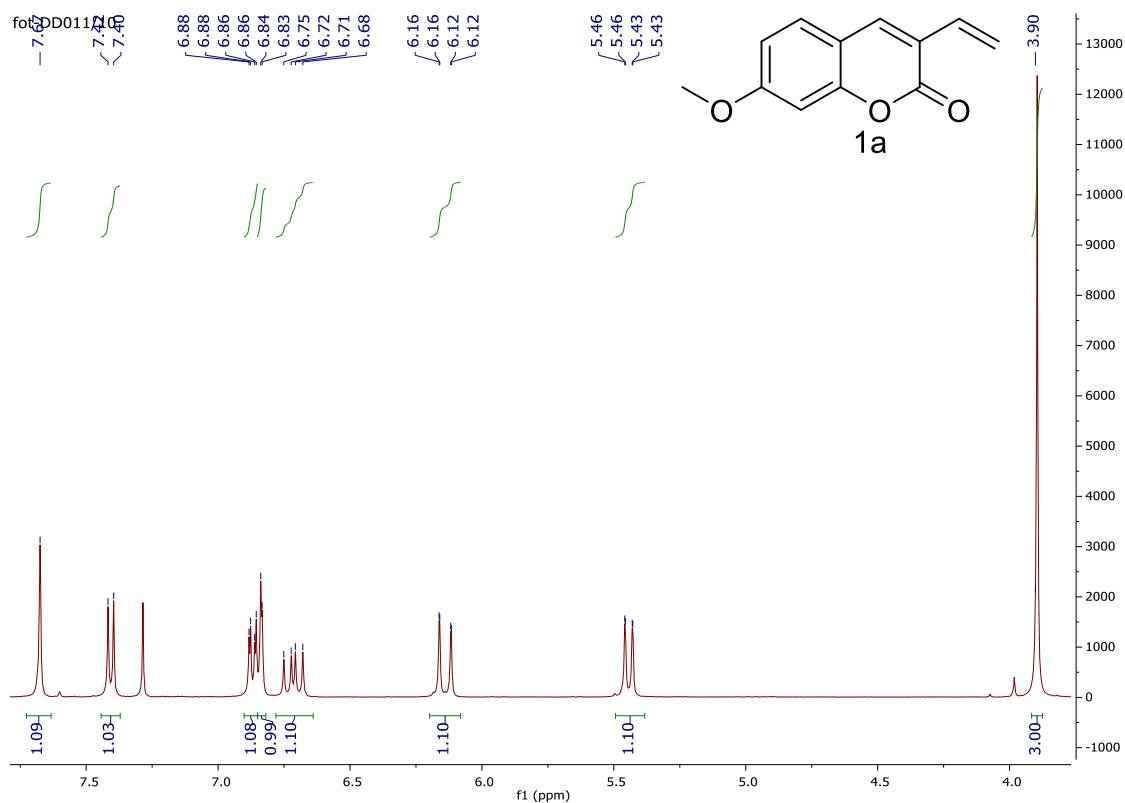


Figura A.3 - Espectro de ^1H -RMN para **1a**

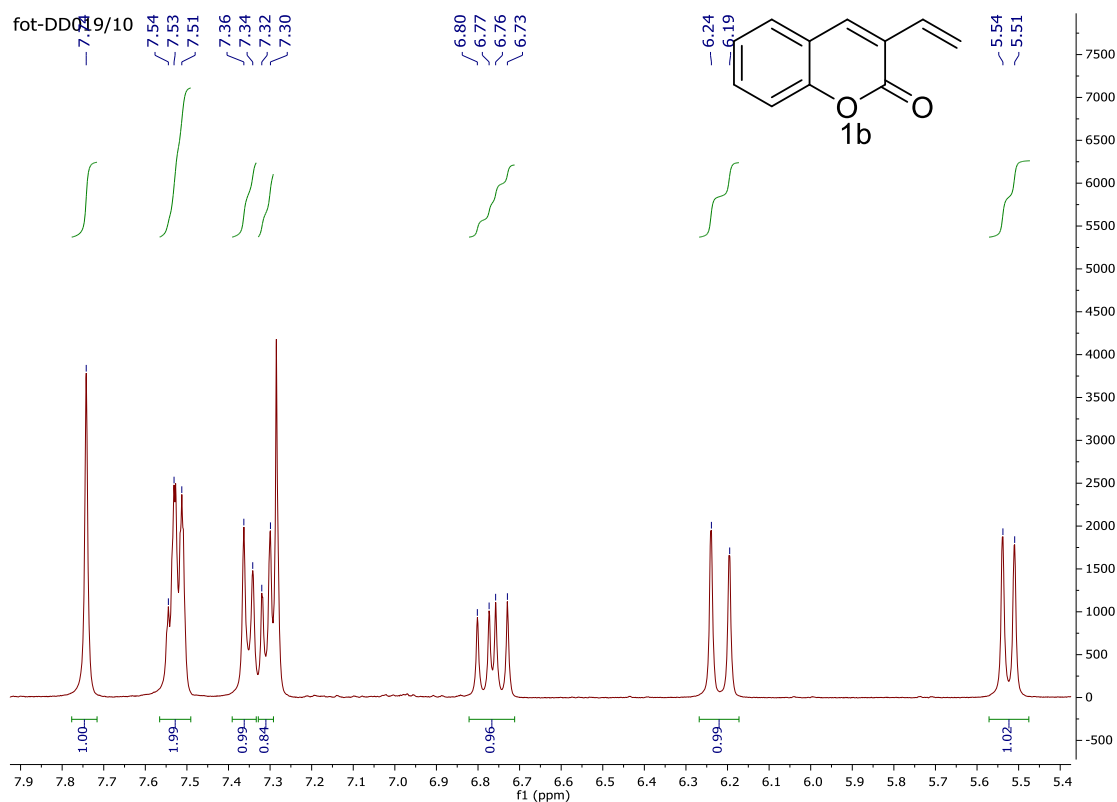


Figura A.4 - Espectro de ^1H -RMN para **1b**

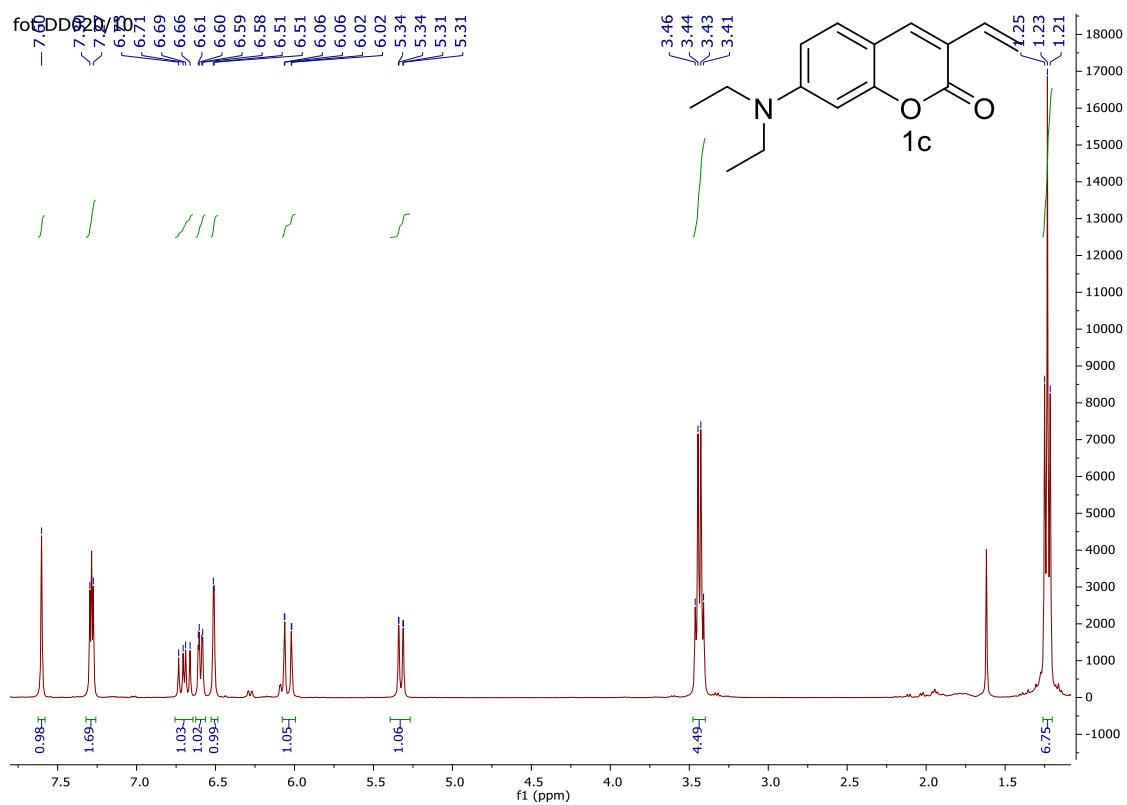


Figura A.5 - Espectro de ^1H -RMN para **1c**

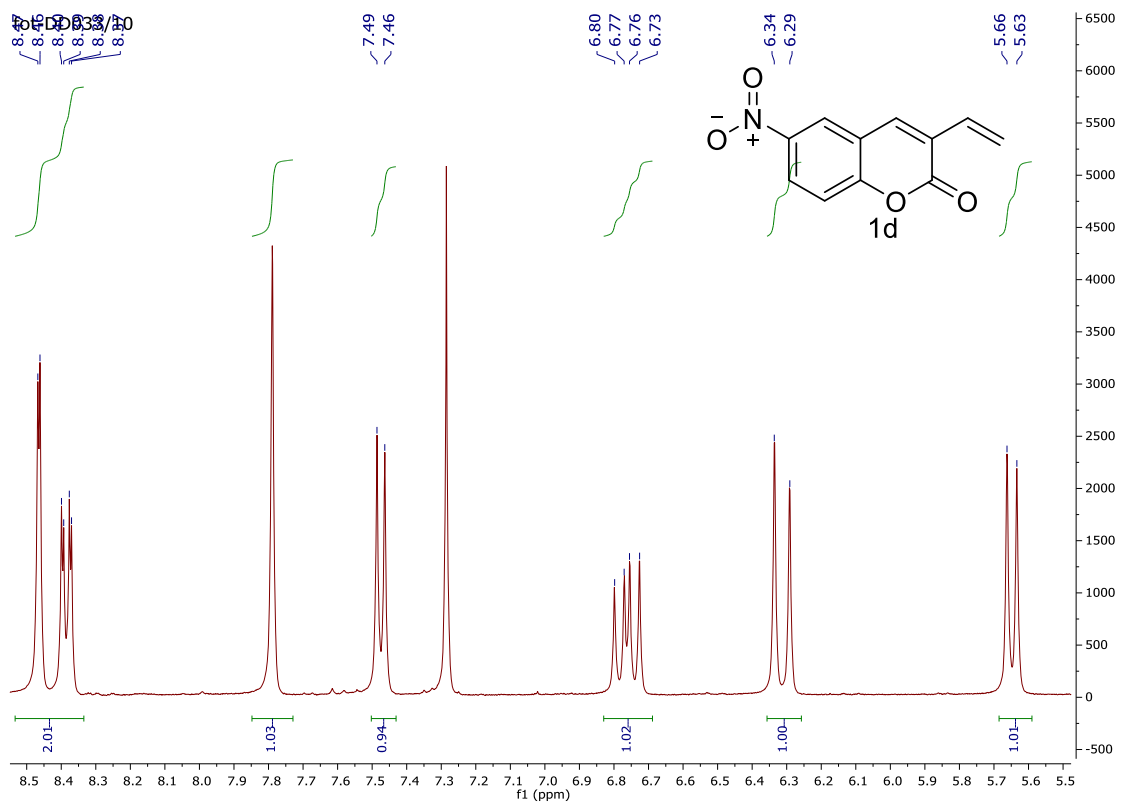


Figura A.6 - Espectro de ^1H -RMN para **1d**

A.4. – 3-estiril-cumarinas

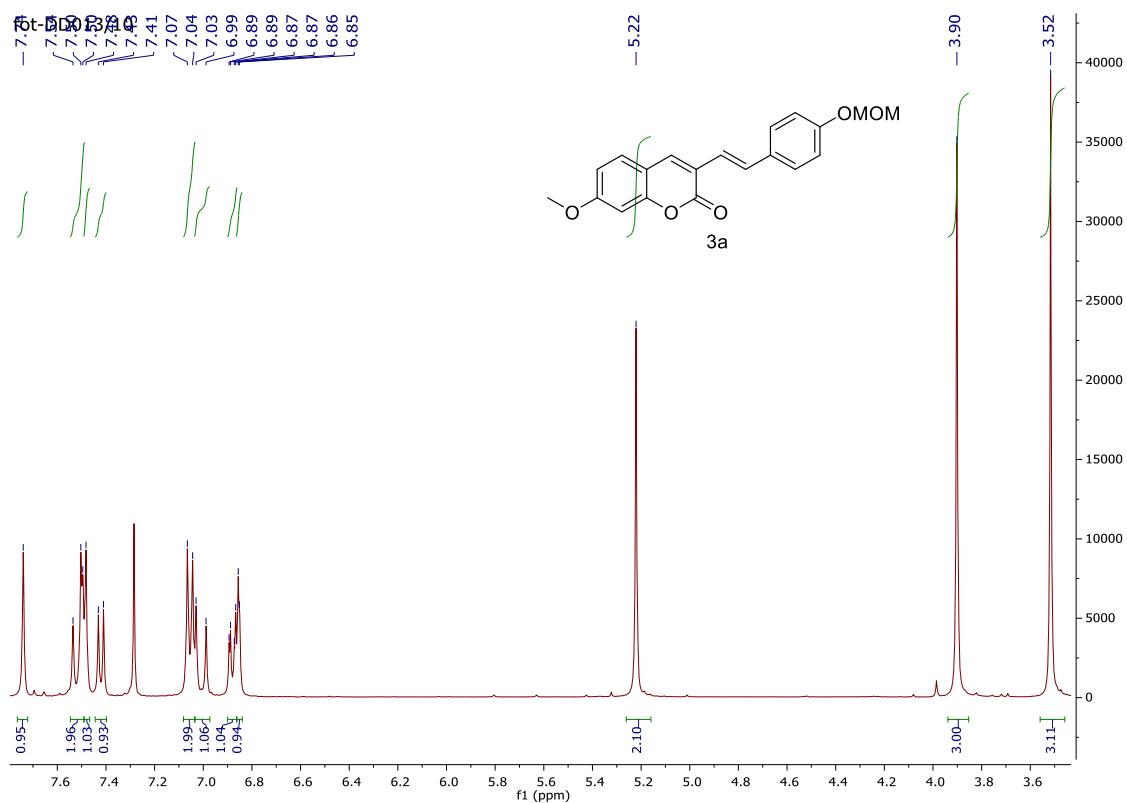


Figura A.7 - Espectro de ^1H -RMN para 3a

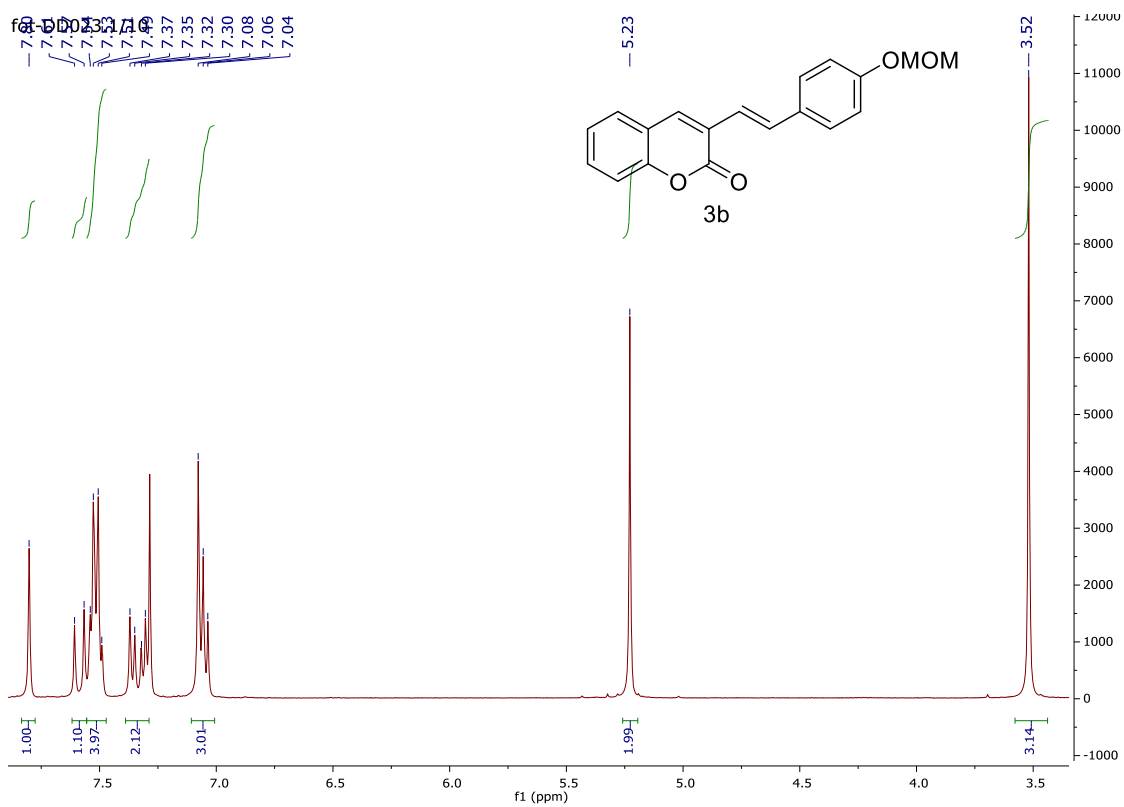


Figura A.8 - Espectro de ^1H -RMN para 3b

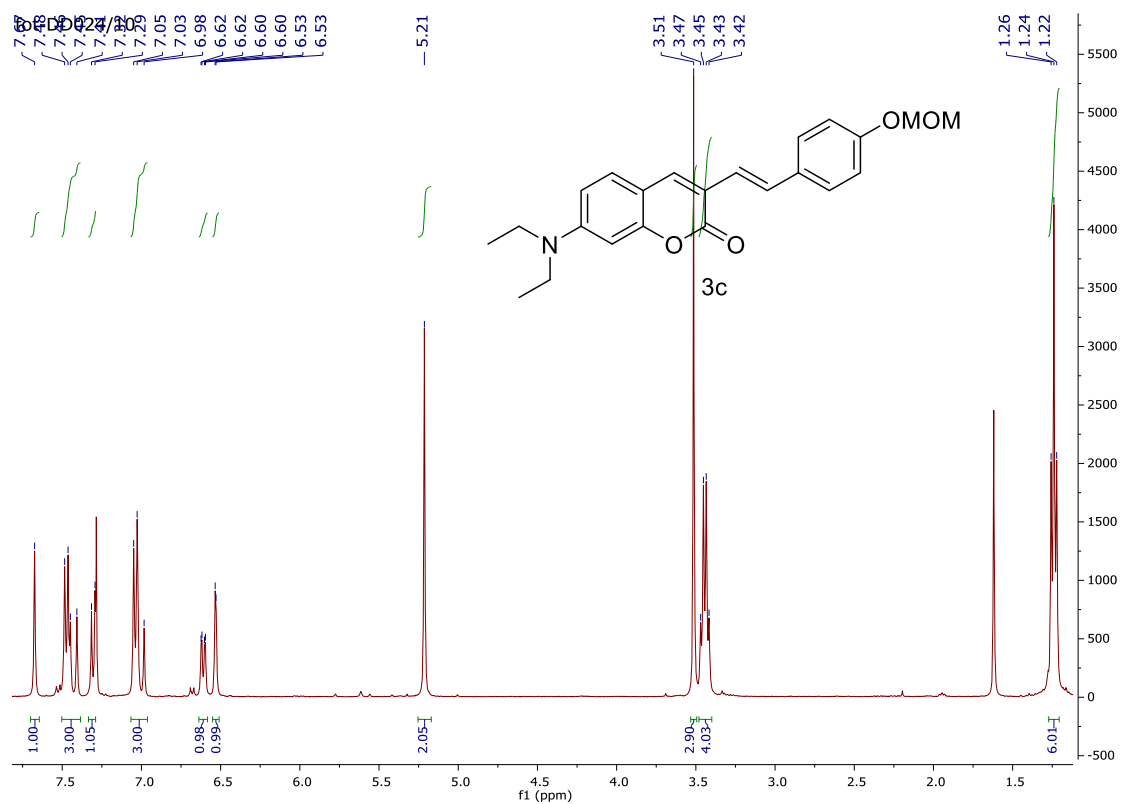


Figura A.9 - Espectro de ^1H -RMN para 3c

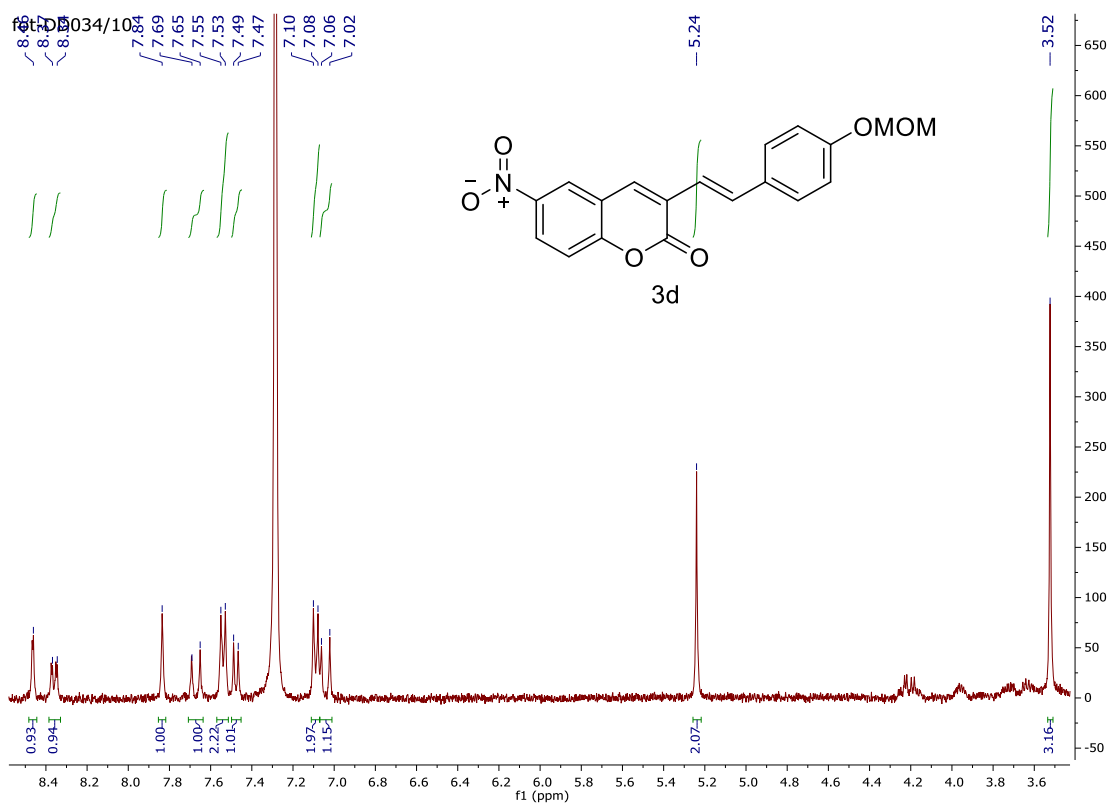


Figura A.10 - Espectro de ^1H -RMN para 3d

A.5. – Estirilcumarinas com o “espaçador”

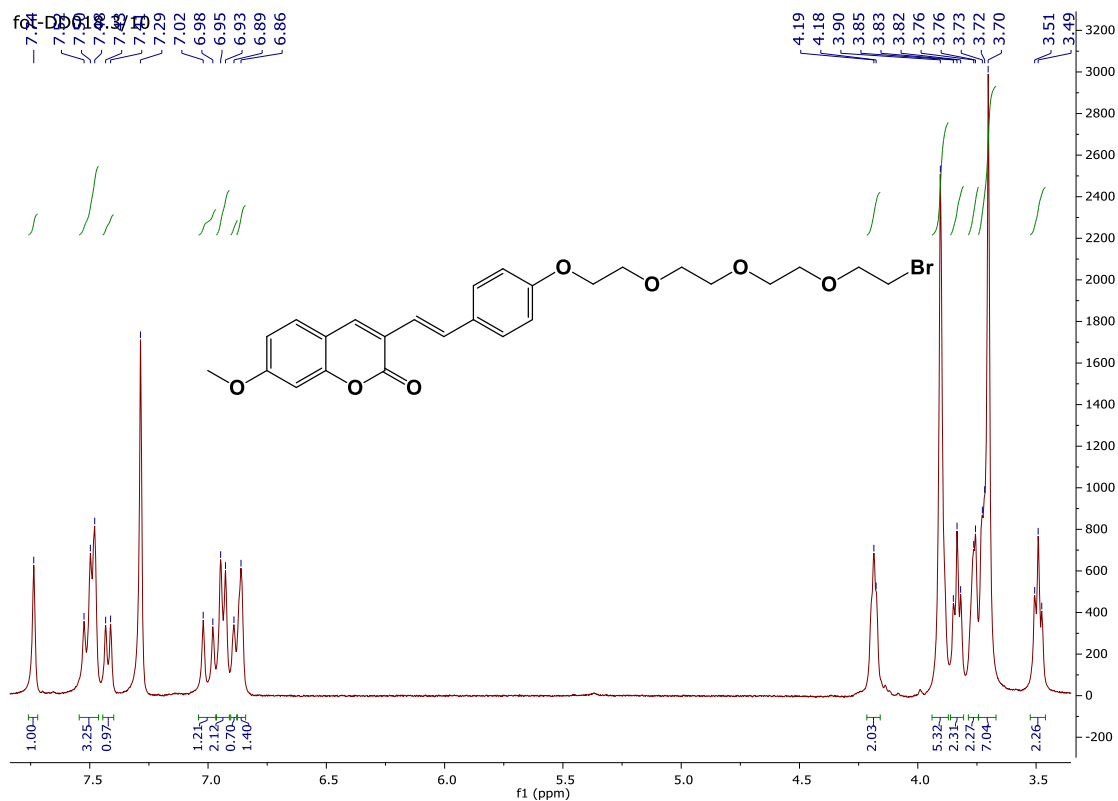


Figura A.11 - Espectro de ^1H -RMN para **4a**

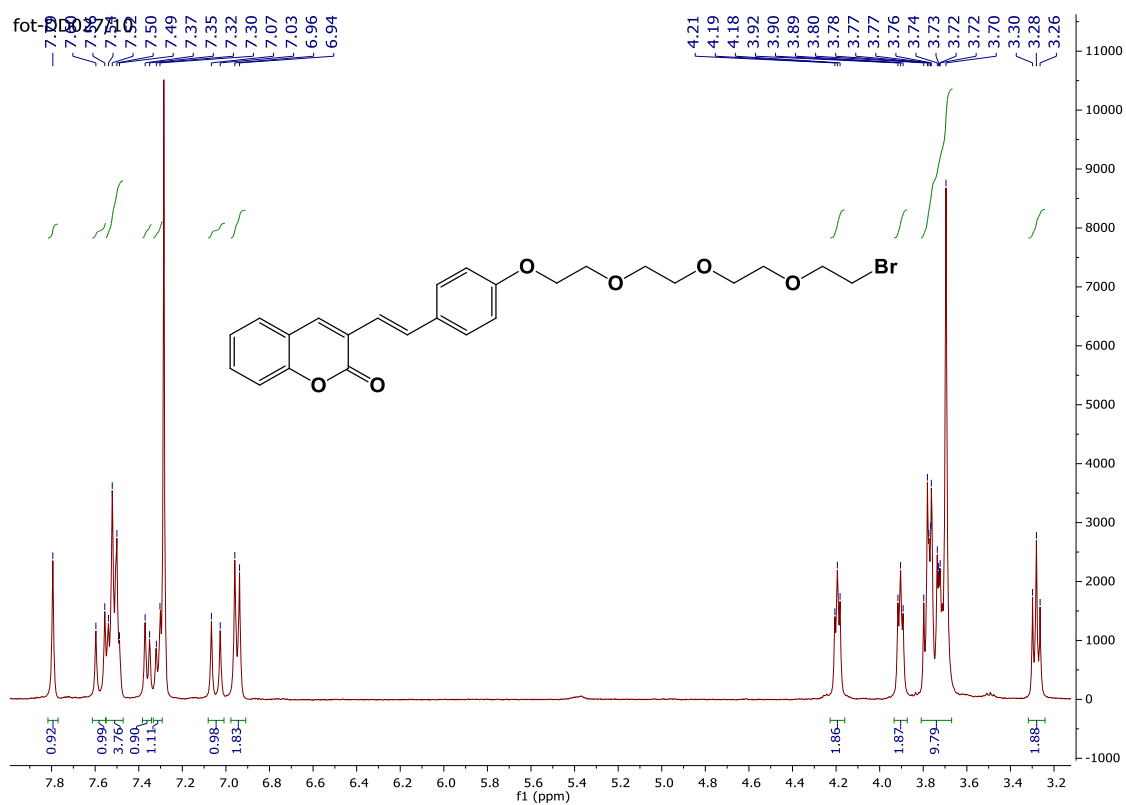
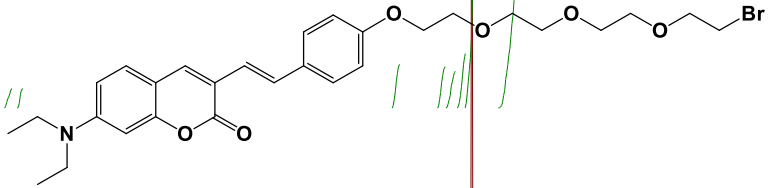
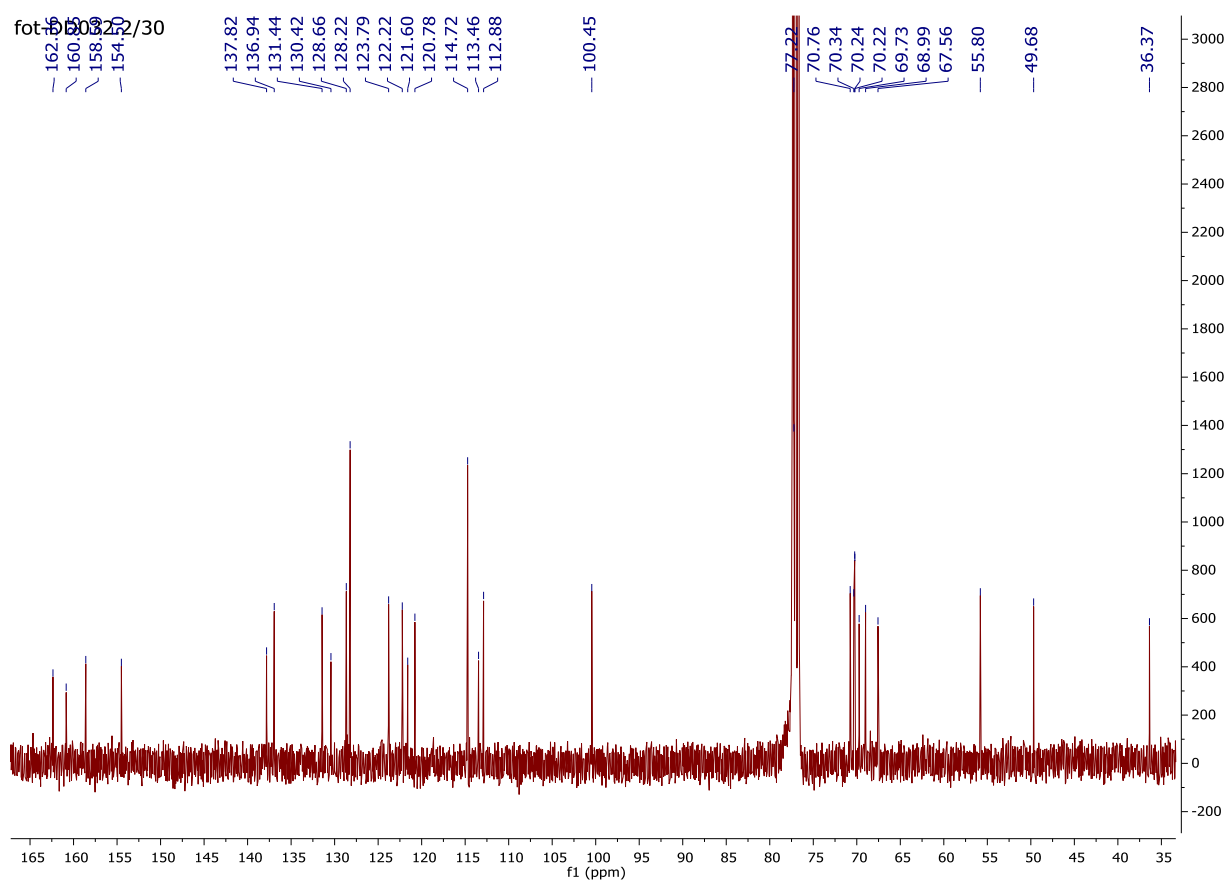
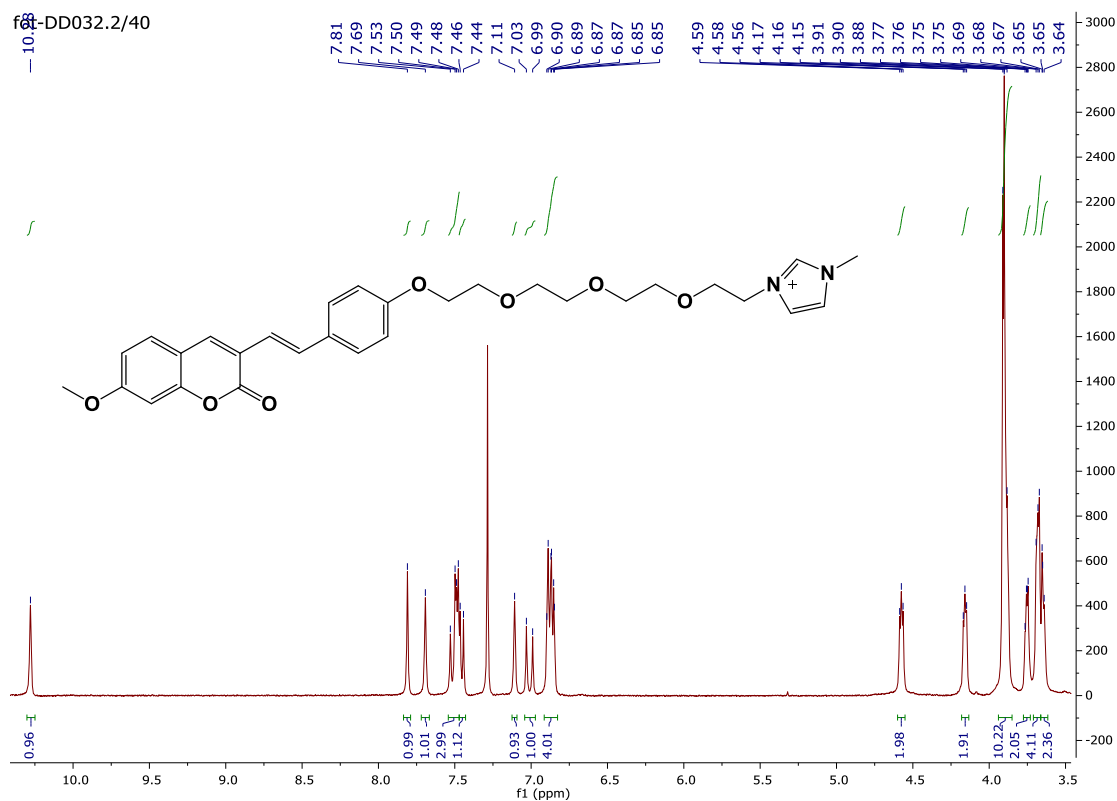


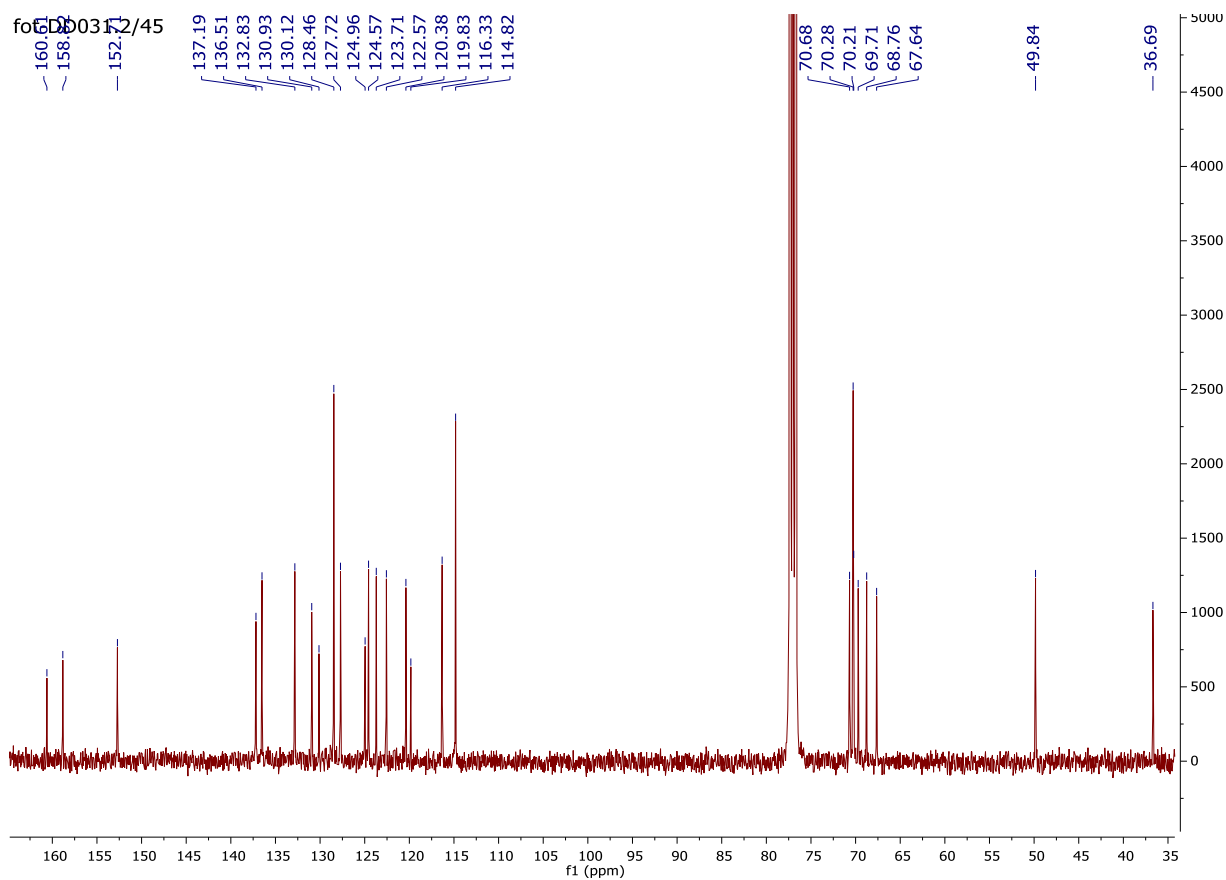
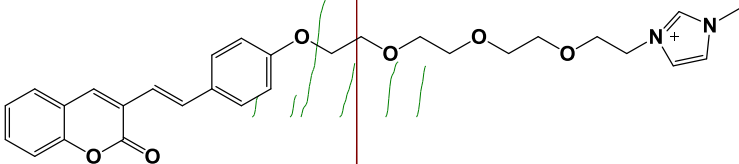
Figura A.12 - Espectro de ^1H -RMN para **4b**



88

A.6. – Líquidos iónicos





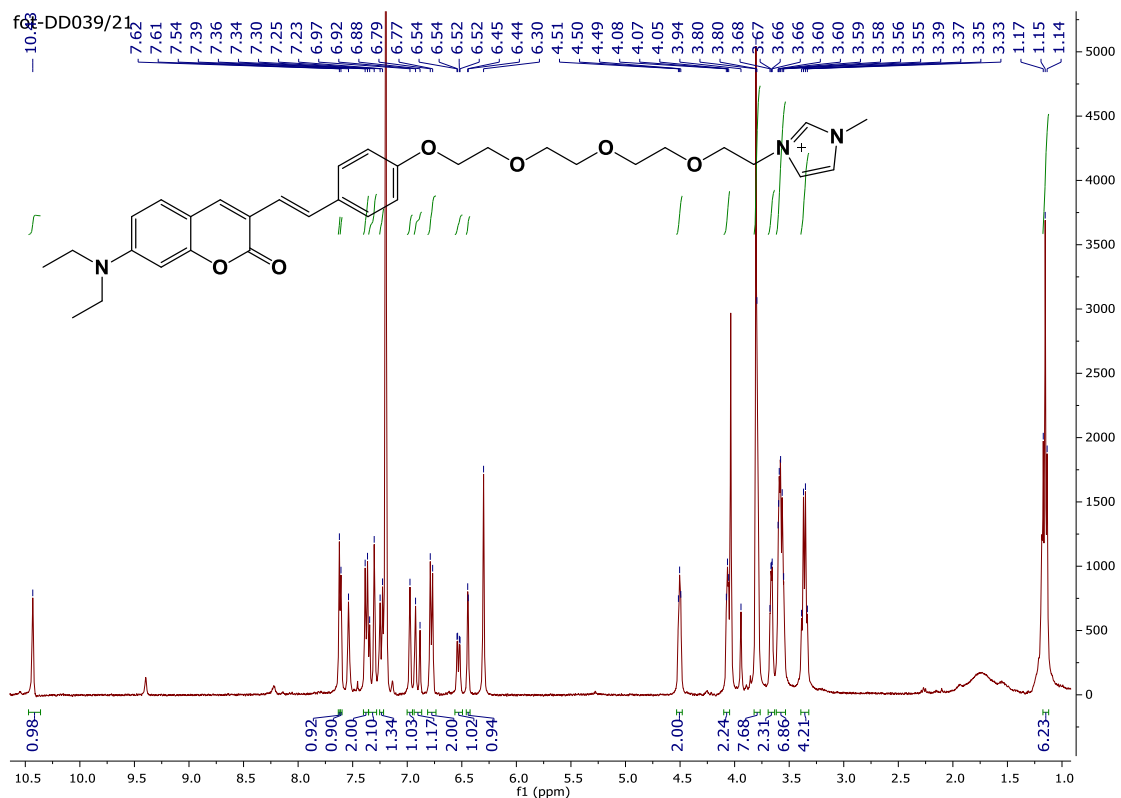


Figura A.18 - Espetro de ^1H -RMN para **5c**

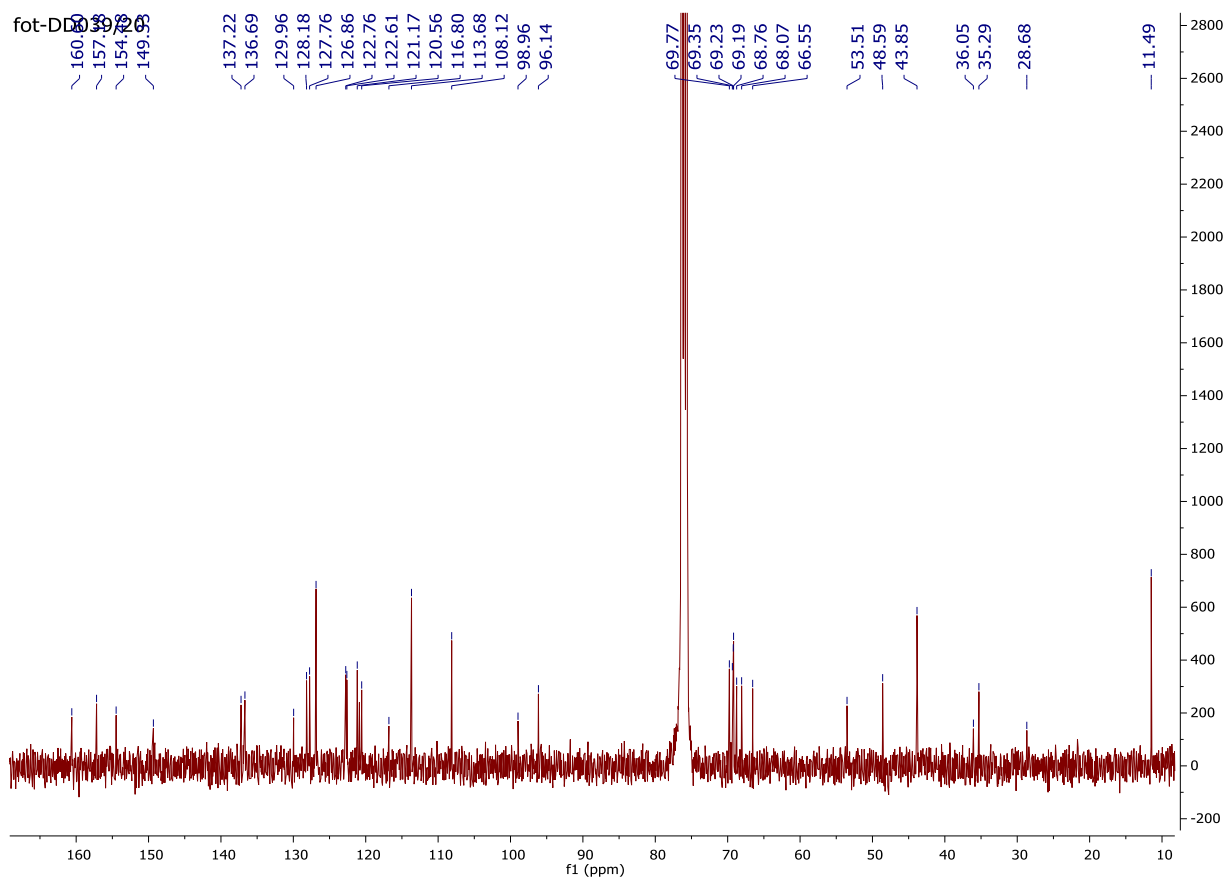


Figura A.19 - Espetro de ^{13}C -RMN para **5c**

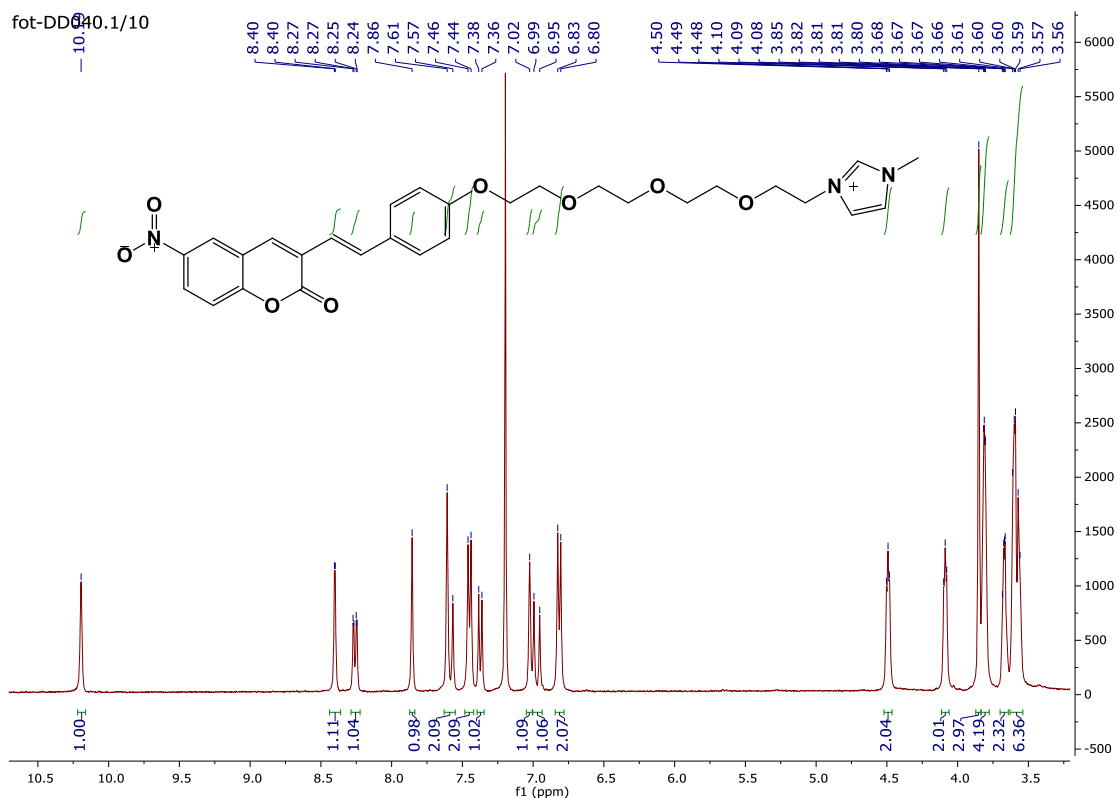


Figura A.20 - Espetro de ^1H -RMN para 5d

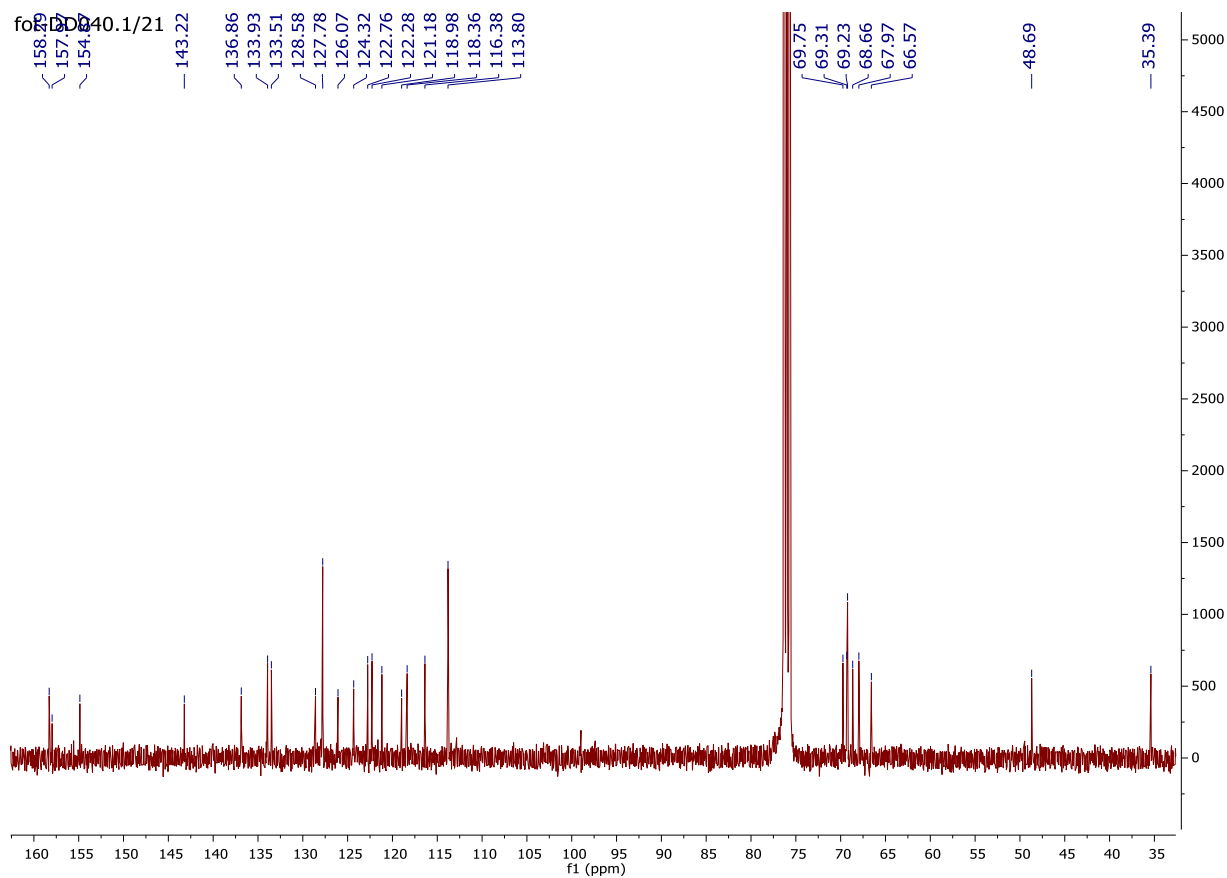


Figura A.21 - Espetro de ^{13}C -RMN para 5d

ANEXO B – Espetros de ESI-MS

32-2 #44-73 RT: 1.00-1.80 AV: 13 NL: 6.22E7

F: FTMS + c ESI Full ms [50.00-2000.00]

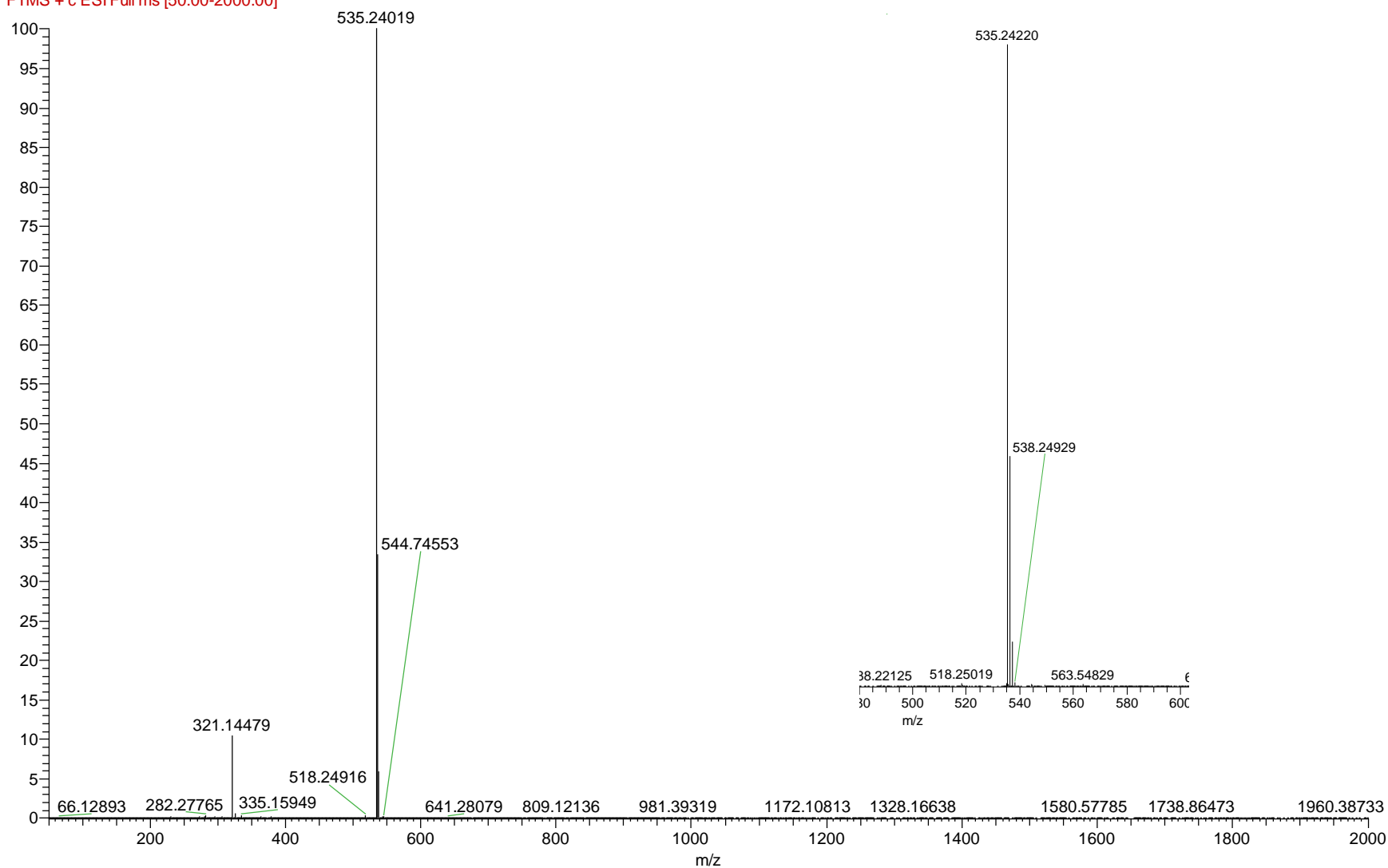


Figura B.1 – Espetro de ESI-MS positivo para o composto **5a**, com zoom ao sinal a 535,24

32-2 #32-39 RT: 0.80-0.92 AV: 8 NL: 4.92E6
F: FTMS + c ESI Full ms2 535.24@cid35.00 [145.00-700.00]

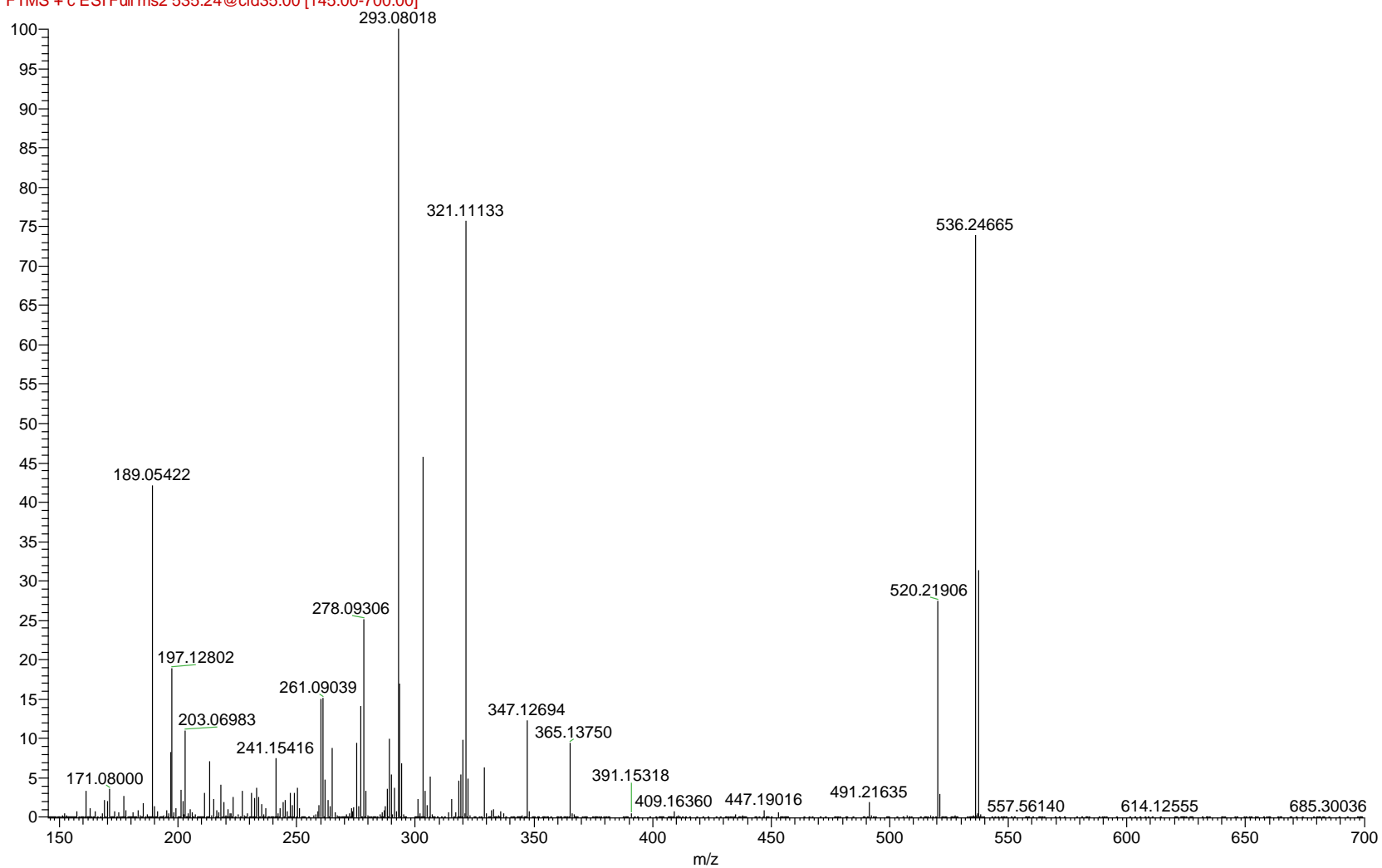


Figura B.2 - Espectro de ESI-MS para o composto **5a**, com fragmentação ao sinal a 535,24

31-2 #10-21 RT: 0.30-0.78 AV: 12 NL: 2.47E8

F: FTMS + c ESI Full ms [50.00-2000.00]

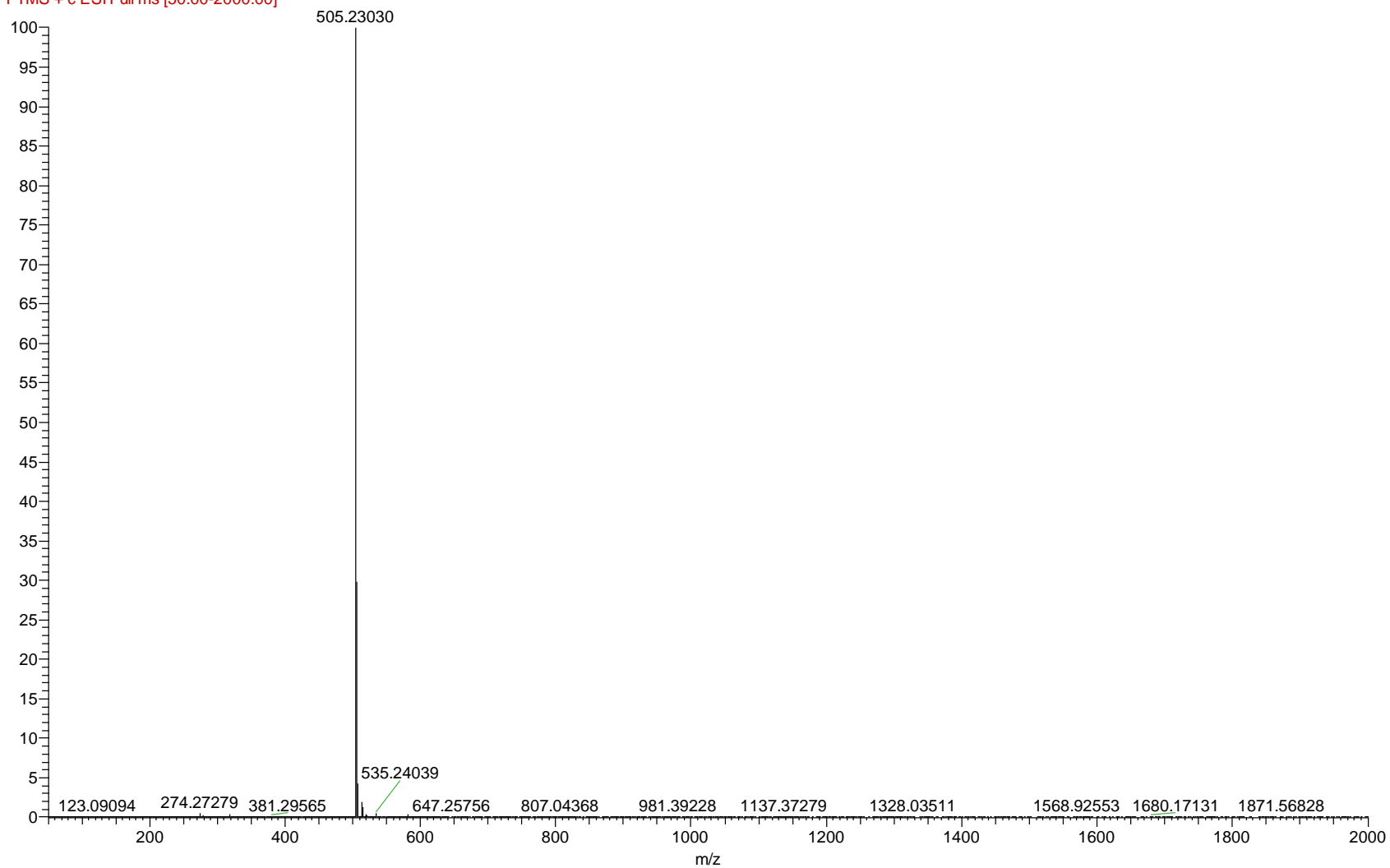


Figura B.3 - Espectro de ESI-MS positivo para o composto **5b**

39 #190-193 RT: 4.28-4.37 AV: 3 NL: 3.06E7
F: FTMS + c ESI Full ms [50.00-2000.00]

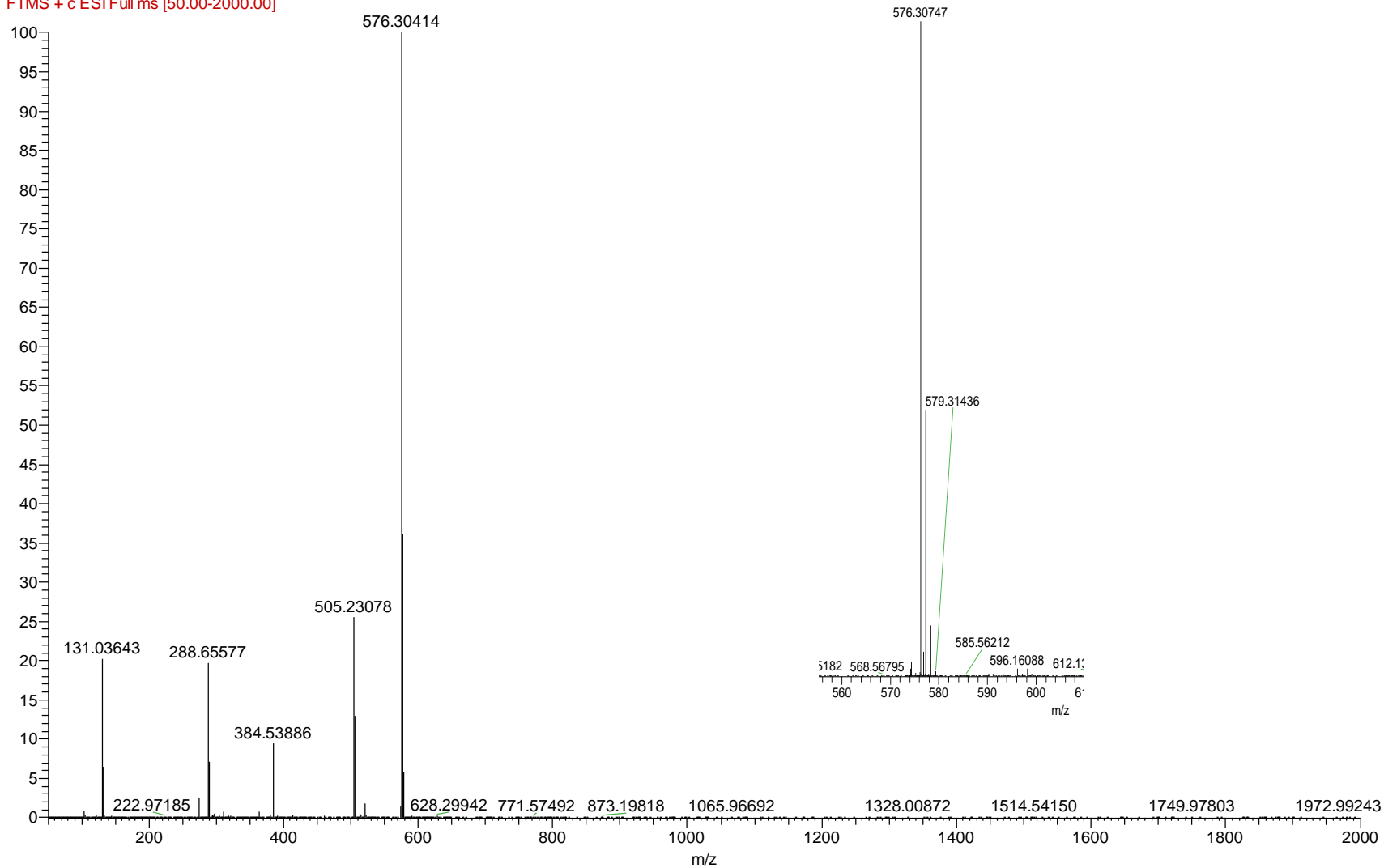


Figura B.4 - Espectro de ESI-MS positivo para o composto **5c**, com zoom ao sinal a 576,30

39 #111-141 RT: 2.41-2.90 AV: 19 NL: 1.50E5
F: FTMS - c ESI Full ms [50.00-2000.00]

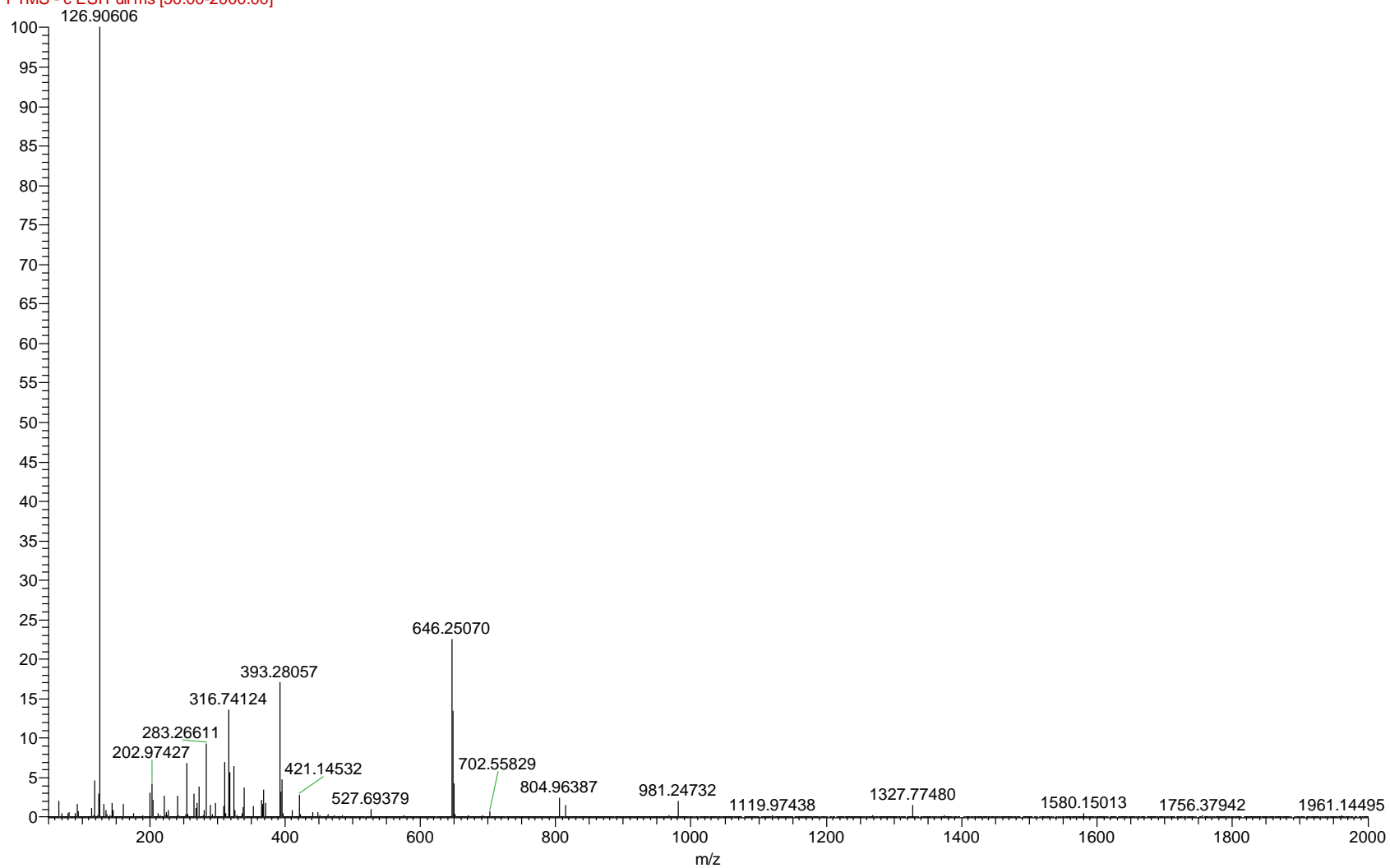


Figura B.5 - Espectro de ESI-MS negativo para o composto 5c

39 #74-87 RT: 1.37-1.59 AV: 14 NL: 5.72E6
F: FTMS + c ESI Full ms2 576.30@cid35.00 [155.00-700.00]

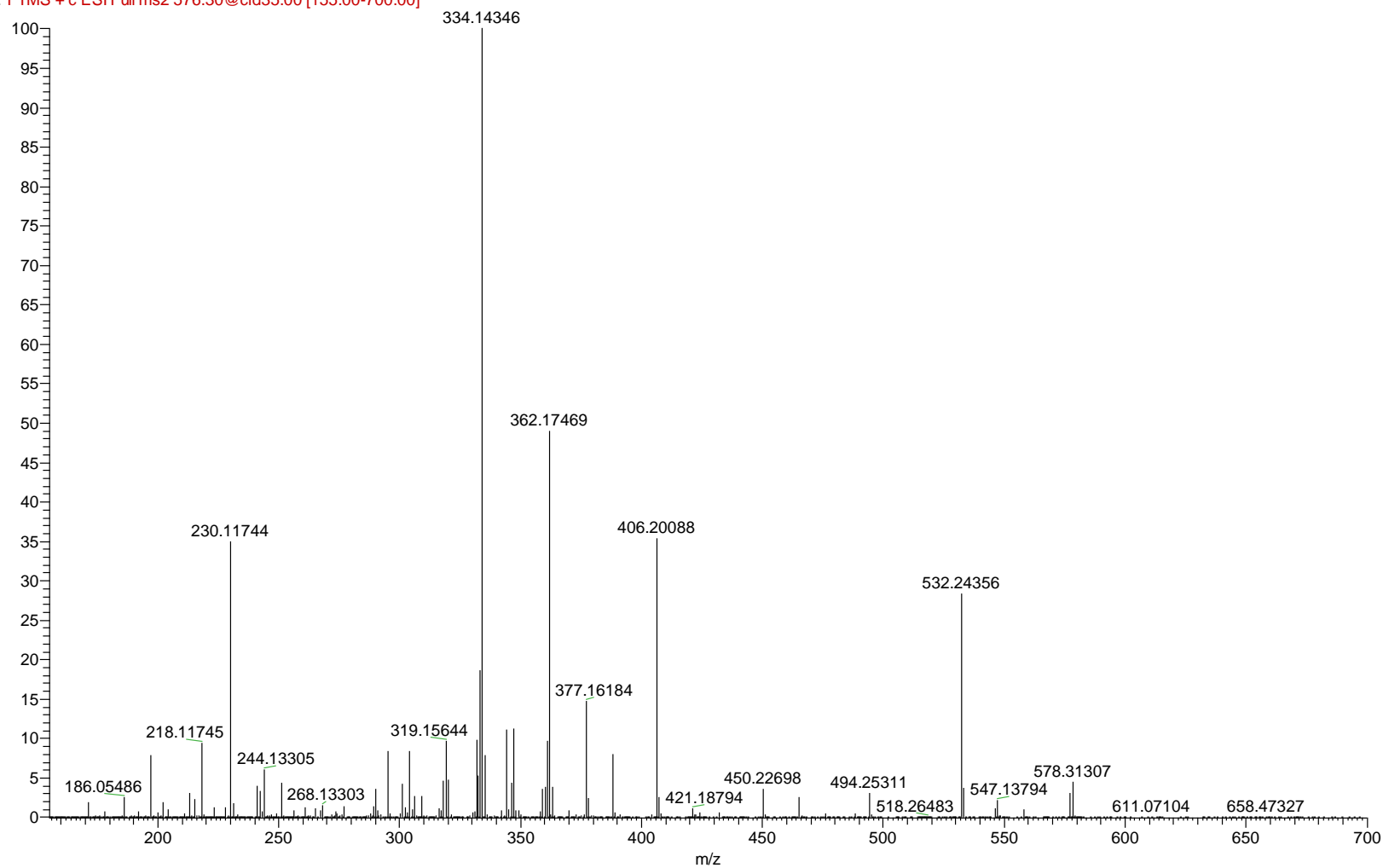


Figura B.6 - Espetro de ESI-MS positivo para o composto **5c**, com fragmentação ao sinal a 576,30

40 #59-60 RT: 1.15-1.19 AV: 2 NL: 5.45E8

F: FTMS + c ESI Full ms [50.00-2000.00]

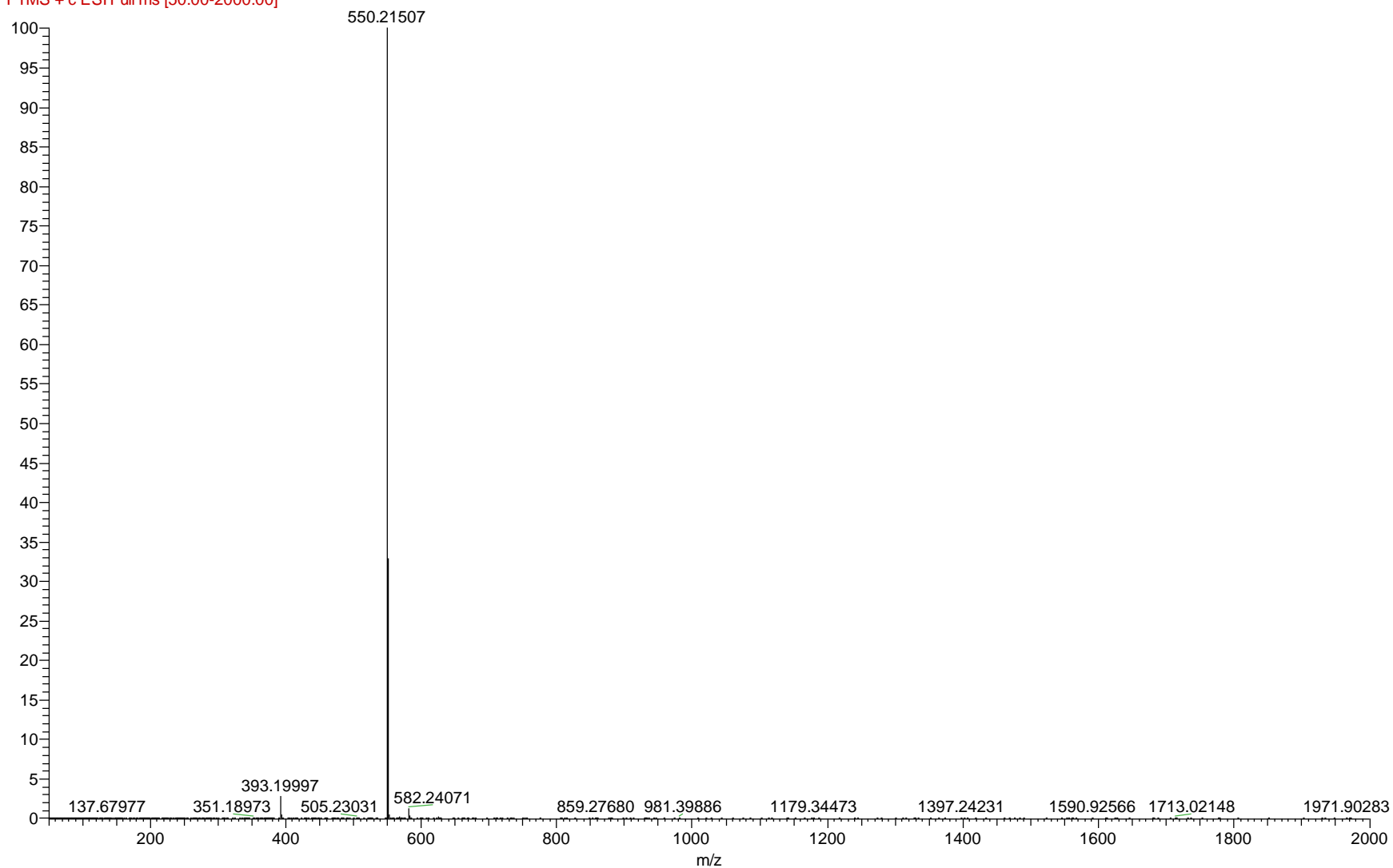


Figura B.7 - Espectro de ESI-MS positivo para o composto **5d**

40 #48-53 RT: 0.97-1.05 AV: 6 NL: 7.47E7

F: FTMS + c ESI Full ms2 550.21@cid35.00 [150.00-700.00]

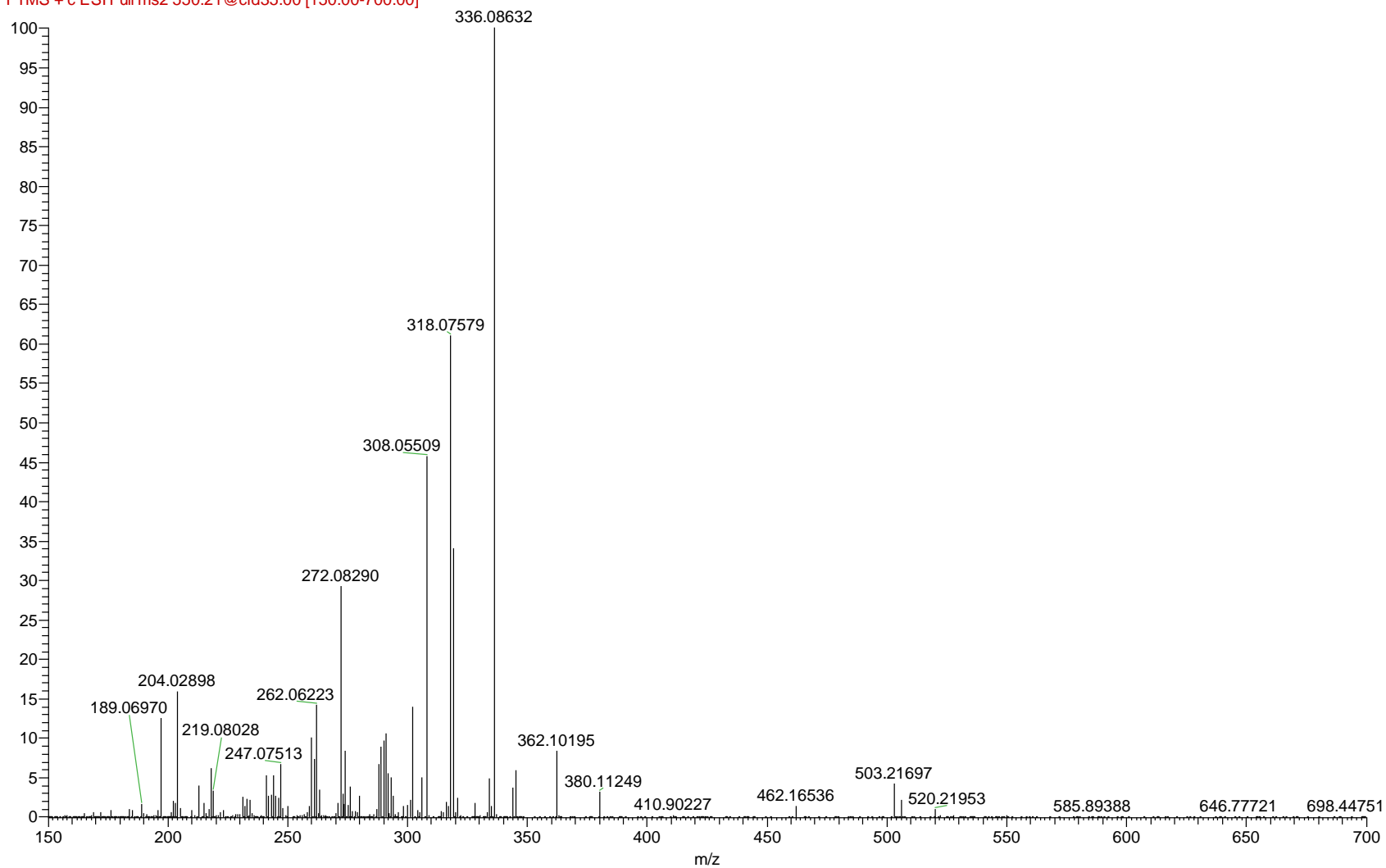


Figura B.8 - Espetro de ESI-MS positivo para o composto **5d**, com zoom ao sinal a 550,21

